Die

Fabrikation

von

Chlorsaurem Kali

und anderen Chloraten.

Die

Fabrikation

von

Chlorsaurem Kali

und anderen Chloraten.

Von

Konrad Wilhelm Jurisch
Dr. phil.
Privatdocent an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 65 Holzschnitten im Text und 5 lithographierten Tafeln.

Berlin 1888.
R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung
Hermann Heyfelder.
SW. Schönebergerstraße 26.



Seinem früheren Chef

Edmund Knowles Muspratt Esq.

in Seaforth-Hall bei Liverpool

in aufrichtiger Hochachtung und Ergebenheit

zugeeignet

vom

Verfasser.

Inhalts-Übersicht.

Allgemeines.

Das chlorsaure Kali[1]) scheint nach Kopp's Geschichte der Chemie III, 362 schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein, wie aus zwei Schriften von Glauber (1648) hervorgeht, ohne daſs man jedoch seine Natur näher erkannt hätte; vielmehr hielt es Glauber für Salpeter. Seine eigentliche Entdeckung und nähere Untersuchung verdankt man Berthollet 1786 bis 1788.[2]) Gay-Lussac, Graham u. A. gaben Vorschriften für seine Darstellung, aber erst durch Liebig's Anweisung wurde dieselbe zu einem für die groſse Technik erreichbaren Preise ermöglicht.

Geschichtliches.

Das chlorsaure Kali bildet wasserhelle, glänzende Krystalle des monoklinischen Systems von gewöhnlich tafelförmiger Ausbildung. Doch kommen auch mehr gleichmäſsig ausgewachsene Krystalle vor, deren beide vorherrschende Prismen scheinbare Rhomboeder bilden.

Physikalische Eigenschaften.

Häufig findet man Zwillinge, welche an den einspringenden Winkeln kenntlich sind. Sehr selten findet man — wie auch beim Chlorbaryum[3]) — einzelne Krystallindividuen, welche in gewissen Stellungen farbiges Licht reflektieren und auch durchlassen. Solche Krystalle erscheinen im reflektierten Licht himmelblau, karmoisinrot oder metallisch grün, im durchgehenden matt blau bis violett oder blaſsgelb. In anderen Stellungen sehen diese Krystalle eben so farblos aus, wie die groſse Masse der Chloratkrystalle.

Wenn es aus stark chlorcalciumhaltigen Laugen krystallisiert, so scheidet es sich — wenn es reichlich vorhanden ist — in Form von nadelförmig zugespitzten und verästelten kleinen Krystallen,

[1]) Mit Benutzung der Angaben in Lunge, Sodaindustrie 1879.

[2]) Manuel Eissler, Modern High Explosives, New York 1884, p. 130, giebt schon das Jahr 1785 als dasjenige an, in welchem Berthollet mit seinen Untersuchungen an die Öffentlichkeit trat.

[3]) Hurter, Privatmitteilung von 1872.

— wenn es nur spärlich in Lösung ist, in Form von dünnen kleinen Blättchen aus.

Es ist weicher als Steinsalz; sein specifisches Gewicht ist Löslichkeit. 2,326 bis 2,35. Seine specifische Wärme ist = 0,210[1]). Es löst sich in Wasser unter Erkältung etwas schwer auf.

100 Gew.-Tl. Wasser lösen bei:

Temperatur °C.	nach Gay-Lussac	nach Girardin
0 °C.	3,33 Gew.-Tl. Chlorat	—
13,32	5,60 "	—
15,37	6,03 "	—
24,43	8,44 "	—
28	—	9,5 Gew.-Tl.
35	—	12,3 "
35,02	12,05 Gew.-Tl. Chlorat	—
40	—	14,4 Gew.-Tl.
47	—	18,3 "
49,08	18,00 Gew.-Tl. Chlorat	—
65	—	29,1 Gew.-Tl.
74,89	35,40 Gew.-Tl. Chlorat	—
104,78	60,24 "	—

Nach V. Meyer enthält die bei 99° C. gesättigte Lösung 55,54 % $KClO^3$.

Nach Gerlach[2]) enthält die kochend gesättigte Lösung 40 % $KClO^3$, oder 100 Teile Wasser lösen 66,6 Teile davon auf, nach anderen Angaben 69,2 Teile.

Seine Löslichkeit steigt also namentlich über 50° C. in weit höherem Verhältnisse als die Temperatur.

Die Siedetemperatur der kochend gesättigten Lösung beträgt:

nach	Griffiths . . .	103,3° C.
"	Legrand . . .	104,2 "
"	Gerlach . . .	104,4 "
"	Kremers . . .	105 "

Das specifische Gewicht der Lösungen bei 19,5° C. ist nach Kremers' Versuchen und Gerlach's Berechnungen:

---

[1]) Paul F. Chalon, Les Explosifs Modernes. Paris 1886, p. 29.
[2]) Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie. 1887. p. 426.

Dichte von Kaliumchloratlösungen bei 19,5° C.:

% $KClO^3$	Dichte	% $KClO^3$	Dichte
1	1,007	6	1,039
2	1,014	7	1,045
3	1,020	8	1,052
4	1,026	9	1,059
5	1,033	10	1,066.

In absolutem Alkohol ist es unlöslich, und in wasserhaltigem nur sehr wenig löslich, und um so weniger, je stärker er ist.

Chemische Eigenschaften.

Das chlorsaure Kali krystallisiert wasserfrei. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Seine chemische Zusammensetzung ist folgende:

Atomgewichte:		Procente:
K . . .	= 39,13	31,92 %
Cl	= 35,46	28,92 %
3O	= 48,00	39,16 %
$KClO^3$ . .	= 122,59	100,00 %.

Das Kaliumchlorat schmilzt nach Berthelot bei 334° C.[1]) ohne Sauerstoffverlust, fängt aber schon bei 352° C. an, sich unter Aufschäumen zu zersetzen, indem es Sauerstoff abgiebt, und zum Teil in Chlorkalium und überchlorsaures Kali übergeht. Bei mäßiger Glühhitze wird die Zersetzung lebhafter und vollständiger: ein Teil zerfällt in Chlorkalium und Sauerstoff, und der andere setzt sich bei nicht zu hoher Temperatur in Chlorkalium und überchlorsaures Kali um. Bei weiterem Erhitzen zerfällt auch letzteres vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff:

$$2\,KClO^3 = KClO^4 + KCl + 2\,O$$
$$KClO^4 = KCl + 4\,O.$$

Nach Carnelly[2]) soll sein Schmelzpunkt erst bei 359° C. liegen, und es sich erst bei einer höheren Temperatur zersetzen.

Mischt man chlorsaures Kali mit Braunsteinpulver, Sand oder anderen inerten Stoffen, so findet seine Zersetzung schon bei 240° C. vollständig statt.

Die Zersetzung des chlorsauren Kali durch Erhitzen ist jedoch kein so einfacher Vorgang, wie ihn die Formeln andeuten.

[1]) Pohl, Liebigs Jahresbericht 1851 p. 10 und 59.
[2]) Journal of the Chem. Society 1878, II, p. 277.

Es treten dabei zwei Erscheinungen auf, welche zu vielen Untersuchungen Veranlassung gegeben haben, und welche selbst heute noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

Wohl jeder Chemiker, welcher durch Erhitzen von chlorsaurem Kali — ohne oder mit Zusatz von Braunstein — Sauerstoffgas dargestellt hat, wird bemerkt haben, daſs dasselbe nach Chlor roch.

Ferner hinterläſst das Kaliumchlorat beim Erhitzen und Schmelzen in einem Platintiegel eine Schmelze von Chlorkalium, die nach dem Auflösen in Wasser stets alkalische Reaktion gegen Lakmuspapier zeigt.

Schönbein[1]) gab für diese beiden Erscheinungen die Erklärung, daſs das Kaliumchlorat sich nicht bloſs in Sauerstoff und Chlorid zersetzt, sondern daſs auch eine kleine Menge von Chlor entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumoxyd.

Schon in Gmelin's Handbuch der Chemie vom Jahre 1844 findet sich die Bemerkung, daſs nach Marignac beim Erhitzen von chlorsaurem Kali auſser Sauerstoff auch Chlor entweiche, und daſs eine Spur Kali zurückbleibe.

Über die Entstehung von Chlor bei der Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat hat neuerdings F. Bellamy[2]) eine Arbeit veröffentlicht. Alle Substanzen, welche dem Kaliumchlorat beigemischt werden, um die Sauerstoffentwickelung zu befördern, geben Veranlassung zur Entbindung von Chlor. Und zwar sind dies Substanzen saurer Natur, wie die höheren Oxyde des Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels. Ein Zusatz basischer Oxyde, wie Kalk, Magnesia, Natron, verhindert das Freiwerden von Chlor, beschleunigt aber auch nicht die Sauerstoffentwickelung. Für die Reaktionen zwischen Mangansuperoxyd und Kaliumchlorat stellt Bellamy folgende drei Gleichungen auf:

(1) $K Cl O^3 + Mn O^2 = K Mn O^4 + O + Cl$

(2) $2 K Mn O^4 = K^2 Mn O^4 + Mn O^2 + O^2$

(3) $K^2 Mn O^4 + Mn O^2 + K Cl O^3 = 2 K Mn O^4 + K Cl + O.$

Die deutsche Pharmakopöe erblickte jedoch in dem Eintreten der alkalischen Reaktion der Schmelze einen Beweis dafür, daſs

---

[1]) Bulletin der Königl. Bayerischen Akadem. d. Wissenschaften 1856 No. 14 u. Buchner's neues Repertorium 5. p. 305.

[2]) Moniteur scientif. [4] 1. 1145—1159. Auch Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1888 p. 3.

das Kaliumchlorat mit Salpeter verunreinigt sei, der beim Schmelzen in Kaliumnitrit übergehe, und dadurch die alkalische Beschaffenheit des Schmelzrückstandes veranlasse. Demnach schrieb die deutsche Pharmakopöe vor, zur Prüfung des chlorsauren Kalis auf Salpeter das Salz bis zur völligen Zersetzung zu glühen, den Glührückstand in Wasser zu lösen und die Lösung auf Alkalität zu prüfen. Alkalische Reaktion sollte die Anwesenheit von salpetrigsaurem Kali in der Schmelze resp. von Salpeter im chlorsaurem Kali beweisen.

Nun hat aber schon Vulpius[1]) gezeigt, daſs auch ein völlig salpeterfreies Kaliumchlorat einen alkalischen Rückstand ergiebt. Vulpius verweist zugleich auf eine diesbezügliche Mitteilung Hager's im Kommentar zur deutschen Pharmakopöe, sowie auf die Beobachtung Wagner's (mitgeteilt in der Zeitschrift für analytische Chemie), daſs dem aus Kaliumchlorat dargestellten Sauerstoff Chlor beigemischt sei.

Die Untersuchungen von G. Buchner[2]) lassen die Salpeterfrage noch offen. Er glaubt, den Kaliumnitritgehalt in den Schmelzrückständen vom Kaliumchlorat des Handels durch Jodzinkstärkelösung in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung nachgewiesen zu haben. Danach würde sich der Gehalt des käuflichen chlorsauren Kalis an salpetersaurem Kali zu 0,5 bis 2 % berechnen. Als Quelle dieser Verunreinigung könne man nur das rohe Chlorkalium ansehen.

F. Belamy[3]) vermutet, daſs zur Bildung von Chlor bei der Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat die Anwesenheit einer aktiv wirkenden Substanz, z. B. Braunstein, Kupfersulfat, Kaliumbichromat, der Oxyde des Eisens etc. nötig sei.

Zur direkten Nachweisung des etwa vorhandenen Salpeters sind Methoden vorgeschlagen worden von Depaire und Rouguès[4]) und von Jorissen[5]). Die letztere beruht auf der Reduktion der etwa vorhandenen Salpetersäure zu salpetriger Säure mittelst nascierenden Wasserstoffs und dem Nachweis dieser durch das Grieſs'sche Reagens (Metadiamidobenzolchlorhydrat). 1 %

---

[1]) Pharm. Centralh. 1884 p. 500.

[2]) Chemiker-Zeitung 1885, 9. p. 1590.

[3]) Moniteur scientifique 1887, 4 Ser. 1. 1145. auch Chemiker-Zeitung, Repertor. 1887. p. 247.

[4]) Archives de Pharm., 1887. 5.

[5]) Journ. de Pharmacie, d'Anvers 1887. p. 320. oder Archiv der Pharm. 1887. p. 882.

Salpeter im chlorsauren Kali soll eine dunkelbraungelbe Färbung veranlassen.

Die ausführlichste Arbeit über diesen Gegenstand hat L. Scholvien[1]) geliefert. Kaliumchlorat, welches durch vielfaches Umkrystallisieren von etwa vorhandenem Salpeter als vollständig gereinigt angesehen werden konnte, ergab stets einen alkalisch reagierenden Glührückstand. Und dieser letztere, in der 4fachen Menge Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, ergab auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung sofort eine blaue Färbung. Die Lösung mit Diphenylaminlösung gemischt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, gab sofort den tief blauen Ring: die bis vor kurzem als charakteristisch für Stickstoffsäuren angesehene Reaktion[2]).

Die Vermutung, daſs sich vielleicht Kaliumsuperoxyd und dadurch in der Lösung Wasserstoffsuperoxyd gebildet hätte, wurde durch Jodzinkstärkelösung bei Anwendung der Traub'schen Reaktion[3]) (Zusatz von Kupfersulfat- und Eisenoxydulsalzlösung) widerlegt. Scholvien sah sich daher veranlaſst, bei der Schmelzung von chlorsaurem Kali die Bildung einer niederen Chlorsauerstoffverbindung anzunehmen. Und zwar konnte er neben dieser Verbindung selbst die kleinsten Mengen absichtlich zugesetzten Salpeters noch durch Brucinlösung nachweisen. Seine Resultate waren folgende:

1. Chlorsaures Kali, auch in reinster Form, zersetzt sich beim Glühen stets unter Hinterlassung eines alkalisch reagierenden Rückstandes, welcher aus Chlorkalium mit geringen Mengen von Kaliumoxyd und (wahrscheinlich) niederen Chlorsauerstoffverbindungen besteht. Letztere werden ebenso wie salpetrigsaures Kali durch anhaltendes, heftiges Erhitzen (20 bis 30 Minuten lang) vollständig zerstsört.
2. Chlorkalium erleidet ähnliche Zersetzung, der Glührückstand reagiert ebenfalls alkalisch.
3. Die Prüfung der deutschen Pharmakopöe auf Salpeter muſs aus diesem Grunde stets zu unrichtigen Schlüssen führen.

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1887. p. 408.

[2]) Lunge bewies das Auftreten derselben Färbung durch Selenigesäure in der Schwefelsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1887. p. 2031.

[3]) M. Traub, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1884. p. 1894.

4. Zur Prüfung auf Salpeter wird das chlorsaure Kali erhitzt, bis das restierende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure darf durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig (denn schon 0,01 % Salpeter verursacht eine so intensive Färbung, dafs die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird).

Nach in Stafsfurt eingezogenen Privatnachrichten wird daselbst das Chlorkalium nur höchst selten — wenn überhaupt — auf Salpeter geprüft; nur ab und zu wird der Gesamtstickstoff darin bestimmt, der stets nur einen sehr kleinen Bruchteil eines Prozentes ausmacht.

Das Kaliumchlorat ist ein viel stärkeres Oxydationsmittel als die Hypochlorite. Vermischt man es mit leicht oxydierbaren Substanzen, wie Schwefel, Phosphor, Kohlepulver etc., so bildet es damit explosible Gemische. Die Explosion ist so heftig, dafs das Chlorat nicht zur Fabrikation von Schiefspulver verwendet werden kann. Die Gemische zersetzen sich überdies langsamer oder schneller von selbst, mitunter mit Detonation.

Wenn man es mit kalter konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so entwickelt es unter gleichzeitiger Bildung von überchlorsaurem Kali das Anhydrid der unterchlorigen Säure, welches sich am Licht oder durch Erwärmung von selbst zersetzt:

$$3\,KClO^3 + 2\,H^2SO^4 = 2\,ClO^2 + KClO^4 + 2\,HKSO^4 + H^2O.$$

In der Wärme würde die Reaktion folgenderweise verlaufen:

$$2\,KClO^3 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + H^2O + 2\,Cl + 5\,O.$$

Mit Salzsäure erhält man eine Entwickelung von Chlor und Unterchlorigsäureanhydrid:

$$4\,KClO^3 + 12\,HCl = 4\,KCl + 6\,H^2O + 3\,ClO^2 + 9\,Cl.$$

Das Anhydrid zersetzt sich beim Erhitzen, und man sieht daraus, dafs das Chlorat durch Behandlung mit Säuren im Überschufs in der Wärme ein überaus kräftig oxydierendes und chlorierendes Agens abgiebt*).

Gewöhnlich nimmt man jedoch für die Zersetzung von chlor-

*) Lunge, Sodaind. III, p. 383.

saurem Kali mit Salzsäure beim Kochen folgende einfachere Reaktion an:

$$KClO^3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H^2O + 6\,Cl,$$

wobei zu bemerken ist, daſs das überchlorsaure Kali sich nicht in analoger Weise verhält [1]).

Die reine, gesättigte, wässerige Lösung von chlorsaurem Kali kocht, ohne Sauerstoff zu verlieren. Sie wird durch Silberlösungen nicht getrübt.

Physiologische Eigenschaften.

Das chlorsaure Kali schmeckt kühlend, herb und salpeterähnlich. Im Übermaſs genossen wirkt es giftig und kann den Tod herbeiführen, wahrscheinlich durch die toxischen Wirkungen der Kalisalze überhaupt.

Neuere Untersuchungen von Stokvis [2]) haben ergeben, daſs das Kaliumchlorat etwa viermal so giftig ist, als das Natriumchlorat. Kaninchen starben, wenn man ihnen pro Kilogr. ihres Körpergewichtes beibrachte:

2 bis 2,5 grm. Kaliumchlorat, oder
8 bis 12,0 grm. Natriumchlorat.

Verwendung.

Das chlorsaure Kali wird **verwendet** zur Fabrikation von Zündhölzchen, namentlich der sogenannten schwedischen, zur Fabrikation von Feuerwerkskörpern, von Zündern für Patronen und dergleichen. Ferner in der Färberei und Druckerei als Oxydationsmittel, z. B. bei der Herstellung von Anilinschwarz; bei der Alizarinschmelze; auch in einigen anderen Fällen in der Technik als oxydierender Körper, obwohl es meist zu teuer ist. Dann in Laboratorien zur Darstellung von Sauerstoff, und in der Medizin, namentlich zu Gurgelwassern bei Entzündungen der Mund- und Rachenhöhle.

Doch muſs man sich dabei vor übermäſsigem oder zu langem Gebrauch in acht nehmen. Wenn es in solchen Fällen bloſs auf die desinfizierende Wirkung ankommt, so dürfte es sich empfehlen, statt des Kalisalzes das Natriumchlorat anzuwenden.

Derivate.

Das chlorsaure Kali bildet häufig das Rohmaterial zur Darstellung anderer Chlorate und der Chlorsäure selbst. Brown erwähnt [3]), daſs die Neutralisierungswärme der Chlorsäure, $HClO^3$,

---

[1]) Vergl. Hurter, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1887. p. 341.

[2]) Jahresbericht über die Leistungen und Fortschritte in der gesamten Medizin von R. Virchow und A. Hirsch 1886, I. 377. Auch Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1886. p. 778.

[3]) Journal of the Society of Chem. Industry, April 1887, p. 252.

durch Magnesium wahrscheinlich ungefähr 15 000, durch Calcium aber 27 000 bis 28 000 W. E. betrage, und dafs daher $Mg Cl^2 O^6$ sich leichter bilde als $Ca Cl^2 O^6$, und dafs aus demselben Grunde auch $Mg Cl^2 O^6$ sich mit $K Cl$ leichter zu $K Cl O^3$ umsetze als $Ca Cl^2 O^6$.

Entstehungsweisen.

Im allgemeinen entstehen Chlorate neben Hypochloriten und überchlorsauren Salzen bei der Elektrolyse von wässerigen Lösungen der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden [1]). Dieselben zerlegen sich zuerst in Chlor und Metall, und dieses bildet durch Zersetzung des Wassers die entsprechende Basis, welche dann als Absorptionsmittel für das entstehende Chlor dient.

Nach eigenen Versuchen [2]) über Elektrolyse des Chlorcalciums unter Anwendung eines Diaphragma ist jedoch die Bildung von Hypochlorit und Chlorat verschwindend klein.

Kaliumchlorat entsteht direkt durch Sättigung von Kalihydratlösung mit Chlor. Hierbei gehen folgende Reaktionen vor:

$$2 H K O + 2 Cl = K Cl + K Cl O + H^2 O$$
$$3 K Cl O = 2 K Cl + K Cl O^3.$$

Fundamentalformel.

Oder, wenn man beide Reaktionen zu einer einzigen vereinigt, so erhält man die **Fundamentalformel der Chloratbildung**:

$$6 H K O + 6 Cl = 5 K Cl + K Cl O^3 + 3 H^2 O.$$

Leider aber verlaufen die Reaktionen nicht so einfach. Namentlich findet auch folgende Umsetzung statt:

$$K Cl O + 2 Cl + H^2 O = K Cl + 2 H Cl O,$$

wobei die sich leicht in Wasser, Chlor und Sauerstoff zersetzende freie unterchlorige Säure entsteht, während Chlorid zurückbleibt.

Darstellungsarten.

Die Methoden, welche man früher anwendete, um chlorsaures Kali darzustellen, sind von **Lunge** in seiner „Sodaindustrie" zusammengestellt worden. Die erste rührt von **Gay-Lussac** her: Er empfahl, eine Lösung von 1 Tl. Kalihydrat in 3 Tln. Wasser vollständig mit Chlorgas zu sättigen, dieselbe einige Tage stehen zu lassen und dann zum Kochen zu erhitzen, um alles unterchlorigsaure Kali in chlorsaures Salz überzuführen und dann krystallisieren zu lassen.

---

[1]) **Lidow** u. **Tichomirow**, Fortschr. d. Chemie, Jahresber. 1882, p. 158. Ferner **Hurter**, Journ. of the Society of Chem. Ind. 1887, p. 337, Chem. Industrie 1888, p. 28.

[2]) Chem. Ind. 1888, p. 100.

Nach Anton Morin[1]) erhielt man jedoch nur eine sehr viel geringere Ausbeute, als der Theorie entsprach. Die oben angeführte Zersetzung des Hypochlorit ging so weit, daſs man statt des theoretischen Molekülverhältnisses von Chlorid zu Chlorat wie 5 : 1 Verhältnisse bis zu 18 : 1 erhielt.

Die Anwendung von kohlensaurem Kali statt des Ätzkali gab noch schlechtere Resultate.

Graham schlug vor, zur Absorption des Chlors eine Lösung von Pottasche, welche Kalk in Suspension enthält, anzuwenden.

Alle Fabrikationsmethoden, welche von Pottasche als Rohmaterial ausgingen, sind jedoch verlassen worden zu Gunsten des 1831 von Justus von Liebig[2]) angegebenen Verfahrens: zuerst eine Lösung von Calciumchlorat zu bereiten, und diese dann mit Chlorkalium zu zersetzen.

Stellung in der Soda-industrie.

Die Fabrikation von chlorsaurem Kali fügt sich in die Sodaindustrie ein, weil sie eine groſse Menge Salzsäure verbraucht, welche dort am billigsten zu erhalten ist, wo man Natriumsulfat durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure erzeugt.

Die Chloratfabrikation bildet daher einen der vielen Zweige der Leblanc-Sodaindustrie. Die Stellung dieses Zweiges innerhalb der Industrie hat nach zwei Richtungen hin Bedeutung. Schon ehe das Ammoniakverfahren der Sodaerzeugung aufkam, gegen Mitte der siebziger Jahre, war man bei den stetig sinkenden Sodapreisen gezwungen, die bei der Sulfatdarstellung gewonnene Salzsäure möglichst vorteilhaft zu verwerten. Während die Verwendung der Salzsäure zur Schwefelregeneration nach Mond's Verfahren durch die Quantität von Sodarückständen beschränkt war, welche man diesem Prozeſs unterwarf, blieb den Fabrikanten freie Verfügung über die Mengen von Salzsäure, die sie zur Erzeugung von Chlorkalk oder von chlorsaurem Kali benutzen wollten. Je nach dem Stande des Marktes konnte man die Fabrikation des einen oder des anderen Produktes bevorzugen.

Als aber durch die Verdienste von Ernest Solvay auf dem Kontinent und der Firma Brunner, Mond & Co. in England

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. 1828. 37 p. 154

[2]) Magazin für Pharmacie 35. p. 225; und Annalen der Pharmacie 41 p. 307.

seit etwa zehn Jahren das Ammoniakverfahren Soda von einer Reinheit und zu einem Preise an den Markt lieferte, daſs die Leblanc-Sodafabrikanten einen aussichtslosen Konkurrenzkampf vor sich sahen, waren die letzteren gezwungen, den Fortbestand ihrer Fabriken — auſser durch Ätznatronfabrikation — hauptsächlich durch Verwertung der Salzsäure zu ermöglichen. Aber auch hierin gab es eine Grenze. Während das bedenkliche Fallen der Sodapreise hauptsächlich veranlaſst wurde durch Entstehen neuer Fabriken seit Anfang der siebziger Jahre und durch vergröſserte Produktion der alten Fabriken, so wurde naturgemäſs auch mehr Salzsäure erzeugt. Da nun die gröſste Menge dieser Salzsäure zur Fabrikation von Chlorkalk benutzt wurde, so sank auch der Preis dieses Artikels derartig, daſs die englischen Alkalifabrikanten vor mehreren Jahren gezwungen wurden, sich durch Konvention eine freiwillige Beschränkung aufzuerlegen*). Dadurch stiegen die Chlorkalkpreise wieder soweit, daſs das Bestehen der alten Fabriken gesichert erschien, in denen gegenwärtig die Chloratfabrikation neben einer quantitativ beschränkten Chlorkalkerzeugung ungehindert und um so energischer betrieben wird.

In der folgenden Beschreibung der Chloratfabrikation wird der Weldon'sche und der Hurter-Deacon'sche Prozeſs der Chlordarstellung als bekannt vorausgesetzt.

---

*) Kartell von 1884.

Beschreibung der Apparate und des Ganges der Arbeit.

Liebig's Methode.

Die erste zur fabrikmäßsigen Benutzung sich eignende Methode der Darstellung von chlorsaurem Kali rührt von Liebig her*): Man soll danach ein Gemenge von 1 Mol. K Cl. mit 3 Mol. Ca O mit Wasser zu einem dünnen Brei anrühren, diesen mit Chlor sättigen, filtrieren und aus der Lösung, welche nur Kaliumchlorat und Chlorcalcium enthält, das erstere durch Abdampfen und Krystallisieren gewinnen. Die jetzt übliche Methode unterscheidet sich hiervon nur dadurch, daſs man das Chlorkalium später zusetzt, meist sogar erst nach erfolgter Sättigung des Kalkes mit Chlor.

Eine Fabrik in St. Helens, Lancashire, setzte das Chlorkalium noch bis in die Mitte der siebziger Jahre der Kalkmilch in den Absorptionsgefäſsen zu.

Der Hauptvorzug der Liebig'schen Methode besteht darin, daſs die Sättigung mit Chlor nahezu theoretisch verläuft, und man nur wenig mehr als 5 Mol. Chlorid für 1 Mol. Chlorat erhält.

Fabrikation.

Um aber bei der Fabrikation von chlorsaurem Kali auch möglichst wenig Chlorkalium zu verbrauchen, bereitet man in manchen Fabriken schon seit Mitte der sechziger Jahre zunächst eine Lösung von chlorsaurem Kalk und zersetzt dieselbe dann später mit Chlorkalium.

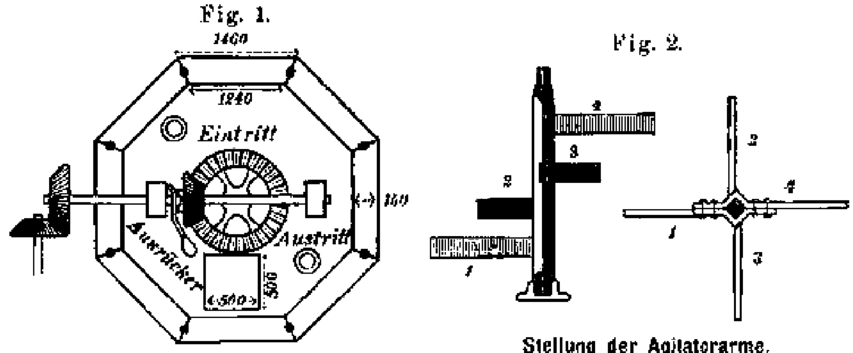
Oktagons.

Die Bereitung der Chloratrohlauge geschah früher in achteckigen, aus Sandsteinplatten zusammengesetzten Gefäſsen, welche

---

*) Ann. Pharm. XLI, 307; und Magazin für Pharmacie, 35, p. 225.

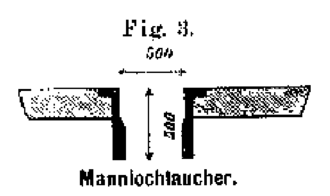
die Bezeichnung „Oktagons" führten. Siehe Fig. 1. Diese Benennung wurde ihrer Kürze halber auch später beibehalten, als man die Sandsteingefäße durch gußeiserne Gefäße ersetzte. Im



Ansicht eines Oktagons von oben (die Seitenwände im Querschnitt).

Stellung der Agitatorarme. Die Befestigungsart ist bloß beim obersten Arme angedeutet.

Anschluß hieran wurde die fertige Lösung von chlorsaurem Kalk oder Chloratrohlauge kurz Oktagonlauge genannt. In der Fabrik der Herren James Muspratt & Sons in Widnes, Lancashire, waren sieben solcher Oktagons vorhanden, welche hintereinander verbunden wurden. Jedes hatte einen inneren Raumgehalt von etwa 7000 Litern und war mit einem Agitator, Fig. 2, versehen, welcher 20 Umdrehungen pro Minute machte. Das Horizontalzahnrad hatte 40 cm, das vertikale konische Zahnrad 22 cm Durchmesser. Die Längstriebachse war 7 cm. stark. Der Sandsteindeckel eines jeden Oktagons hatte ein Mannloch von 50 cm im Quadrat, welches auch zugleich als Beschickungsöffnung diente. In jedes Mannloch war ein gußeiserner Taucher eingesetzt, welcher bis in die Flüssigkeit hinabreichte und dadurch einen hydraulischen Verschluß bewirkte. Der Taucher war 50 cm. tief, war oben mit einem 44 mm breiten Rande versehen und hatte im oberen Teil eine Gußstärke von 19 mm, im unteren eine solche von 22 mm wegen der stärkeren Abnutzung. Siehe Fig. 3.



Mannlochtaucher.

Chlorleitung.

Das Chlorgas wurde vom Weldon-Prozeß durch ein Bleirohr von 11 cm äußerem Durchmesser herbeigeleitet, und trat zuerst in einen Trog aus Sandsteinplatten ein, um mechanisch mitgerissene Manganlösung und etwaige Salzsäure abzuscheiden. Dies

Trockengefäſs war 1,37 m hoch und aus 15 cm starken Sandsteinplatten zusammengesetzt, Fig. 4. Dasselbe wurde alle 10 Tage einmal entleert. Von hier aus gelangte das Chlorgas in ein Bleirohr, welches an den Oktagons entlang führte. Dasselbe hatte jedem Oktagon gegenüber eine Öffnung mit kurzem aufrechtstehenden Stutzen, der von einem becherförmigen Mantel umgeben war, Fig. 5, um mit Hülfe eines darüber gestürzten Deckels

Fig. 4.

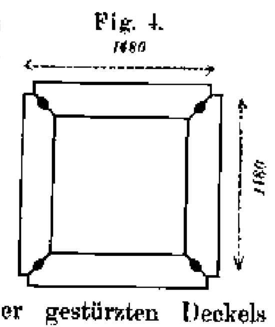
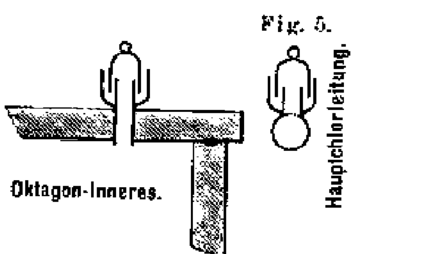


Fig. 5.





einen hydraulischen Verschluſs herstellen zu können. Statt der Dichtung durch Flüssigkeit zog man jedoch eine Dichtung durch feucht gehaltenen Lehm vor. Jedes Octagon hatte in seinem Deckel eine Öffnung für den Eintritt des Chlorgases mit ebensolcher Bleiarmatur. Mit Hülfe eines beweglichen Bleirohrarmes konnte man nach Aufhebung der entsprechenden Deckel das Chlorgas in jedes beliebige Oktagon einleiten, welches gerade zuerst das starke Chlorgas erhalten sollte. Und zwar trat das Chlorgas nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit, welche durch die starke Agitation und die Wirbel am Mannlochtaucher rein erhalten wurde. Das nicht absorbierte Chlor trat durch die Austrittsöffnung im Deckel des Oktagons mit ähnlicher Armatur mittelst eines beweglichen Bleirohrarmes in das nächste Oktagon über, und so fort bis zum letzten Oktagon, aus welchem es durch ein aufgesetztes Rohr in die freie Luft entwich. Zur Verbindung des letzten Oktagons der Reihe mit dem ersten führte ein Bleirohr neben der Hauptchlorleitung entlang mit zwei Armaturen für Eintritt und Austritt.

Die Rührwerke in 5 Oktagons wurden durch eine liegende Dampfmaschine getrieben, deren Dampfcylinder bei einem äuſseren Durchmesser von 24 cm eine Länge von 65 cm besaſs. Dampf von 3 Atmosphären Überdruck wurde durch ein Rohr von 10 cm

äufserem Durchmesser zugeführt. Das Schwungrad hatte einen Durchmesser von 1,6 m. Die Haupttriebwelle bis zur ersten Übersetzung war 9 cm stark. Die beiden anderen Oktagons wurden durch eine besondere kleinere Maschine betrieben.

Das Wasserzuführungsrohr zum Beschicken der Oktagons war 6 cm stark. Durch einen entsprechend weiten Gummischlauch konnte das Wasser nach jedem einzelnen Oktagon geleitet werden.

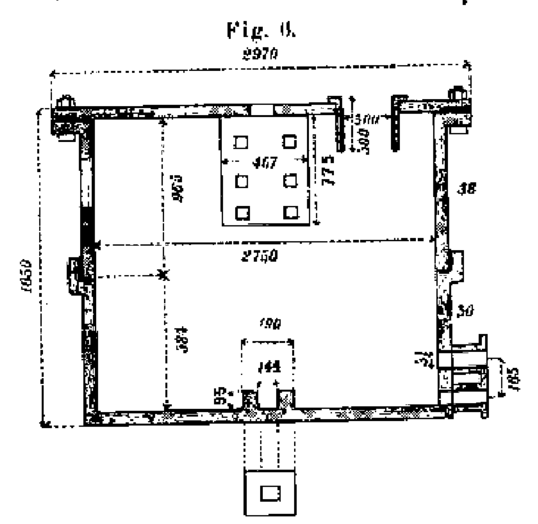
Übelstände

Die Oktagons aus Sandstein hatten jedoch zwei grofse Nachteile, die mit der Zeit immer lästiger wurden. Einmal waren sie schwer dauernd in dichtem Zustande zu erhalten und gaben daher häufig zu Chlorverlusten Veranlassung: und dann erforderte jedes Oktagon eine unabhängige Aufstellung. Da aber zum Betriebe der Agitatoren eine Transmission und Zahnradübertragungen nötig waren, die eine unverrückbare Stellung der Oktagons zu einander und zur Transmissionswelle voraussetzten, so erlitten alle Maschinenteile eine unverhältnismäfsige Abnutzung infolge der unregelmäfsigen Senkungen und Vorschiebungen der einzelnen Oktagons. Die fortwährenden Erschütterungen durch die Agitation liefsen auch die Stützlager auf den Deckeln der Oktagons sehr bald locker werden.

Neuere Oktagons.

Man ersetzte daher seit Anfang der siebziger Jahre nach und nach die alten Oktagons aus Sandsteinplatten durch runde gufseiserne Gefäfse, für welche man die Bezeichnung Oktagons beibehielt und welche durch angegossene Stirnplatten der Reihe nach fest miteinander verbunden werden konnten. Die älteste Form dieser gufseisernen Gefäfse stellt Fig. 6 dar. Während die alten Oktagons nur vier Flügel in Kreuzstellung hatten, gab man dem Agitator

Fig. 6.



in den neueren mehr Arme, aber schmälere. Der quadratische Sockel am Boden diente zur Aufnahme des Zapfenlagers für den

Schaft des Rührwerkes. Von den beiden Ausflußöffnungen am Boden diente die obere zum Ablassen der fertigen Lauge, und die untere zum völligen Entleeren des Gefäßes, wurde aber nur selten gebraucht.

Neueste Oktagons.

Als der Hurter-Deacon'sche Prozeß der Chlordarstellung in seiner ersten Form zur Ausführung gelangte, in den Jahren 1873—1875, stellten die Herren James Muspratt & Sons in Widnes für dies verdünnte Chlorgas vier noch etwas größere Oktagons auf, die sich von den älteren hauptsächlich durch die Konstruktion des Deckels und des Bodens unterschieden. Siehe Tafel I, Fig. 7 und 8. Der Deckel erforderte größere Öffnungen, eine tiefer hinabreichende Stopfbüchse des Rührschaftes und eine besondere Konstruktion des Mannloches, um dasselbe verschließen zu können. In der Konstruktion des Bodens ahmte man die natürliche Oberfläche des in den älteren Oktagons sich ansammelnden Bodensatzes nach.

Jedes dieser neuesten Oktagons bestand aus drei Stücken: einer unteren tiefen runden Schale mit zwei Ausflußöffnungen im Gewichte von 3632 kg, einem cylindrischen mittleren Teile mit angegossenen Stirnplatten, 2591 kg wiegend, und dem Deckel mit angegossenen Leisten, 2921 kg schwer.

Das Gesamtgewicht eines solchen Oktagons ohne Armaturen betrug 9144 kg oder 9 Tons und wurde zum Preise von £ 145 in die Fabrik geliefert.

Jeder Deckel hatte 6 Öffnungen: Ein quadratisches Mannloch, welches zugleich als Beschickungsöffnung diente, und welches von einem Kranz von 2 Leisten umgeben war zur Aufnahme des Deckels oder des Tauchers, siehe Tafel I, Fig. 9—11, und 5 runde Öffnungen mit aufrecht stehendem Rande, siehe Tafel I, Fig. 12.

Da das Hurter-Deacon'sche Chlorgas sehr verdünnt ist, so ließ man anfänglich die Zuleitungsröhre von etwa 30 cm Weite, durch welche das Gas in die Oktagons eintrat, in die Kalkmilch eintauchen, um bessere Absorption zu erhalten. Man wendete hierzu Bleirohrstutzen an, welche das Gas zwangen, 5 bis 15 cm hoch in großen Blasen durch die Flüssigkeit aufzusteigen. Aber man war hierbei genötigt, den Exhaustor am Ende des ganzen Hurter-Deacon'schen Gasweges mit einer Saugkraft von 17 bis 30 cm Wassersäule arbeiten zu lassen, und außerdem wurden die Bleitaucher sehr schnell zerfressen, so daß eine große Unregelmäßigkeit des Gasstromes nicht zu vermeiden war. Man ersetzte

daher zunächst die Bleitaucher durch Taucher aus Gufseisen, siehe Tafel I, Fig. 13, welche in alle Gaseintrittsöffnungen eingesetzt wurden. Die Bleizuführungsröhre umgab den oberen Teil des Gufsstückes und war mit Kitt gedichtet. Diese Taucher hatten aufserdem den Vorteil, den auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Schaum zerreifsen zu helfen. Aber auch diese Art der Arbeit, bei der man die Mannlöcher geschlossen halten mufste, hatte wegen des hohen Vakuums, welches man dabei anzuwenden gezwungen war, so viele Nachteile für die regelmäfsige Leitung des ganzen Processes, dafs man sich seit 1880 entschlofs, das Hurter-Deacon'sche Gas ebenso wie das Weldon-Gas blofs auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu leiten. Um aber trotzdem gute Absorption zu erzielen, mufste man die Agitation verstärken.

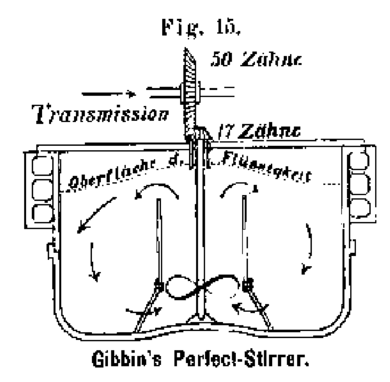
Die Rührwerke dieser 4 Oktagons wurden durch eine liegende Dampfmaschine getrieben, deren Dampfcylinder 83 cm Länge und 34 cm äufseren Durchmesser hatte. Das Schwungrad hatte 2 m Durchmesser. Die Hauptachse bis zur ersten Kuppelung war 13 cm stark und nahm, in gerader Linie über den Oktagons hinlaufend, bis auf 63 mm ab. Während diese Maschine bei einer Dampfspannung von $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären Überdruck für die zu leistende Arbeit zu stark war, stellte sich die Transmissionswelle von 65 bis 63 mm als zu schwach heraus und hätte 90 bis 70 mm stark sein sollen. Die Welle hatte zwischen je 2 Oktagons eine Kuppelung, und war auf jedem Deckel durch 2 Stützlager gehalten. Jedes Rührwerk trug über dem Deckel des Oktagons ein horizontales konisches Zahnrad von 78 cm Durchmesser mit 84 Zähnen, in welches ein auf der Triebwelle befestigtes, ausrückbares konisches Zahnrad von 44 cm Durchmesser mit 40 Zähnen eingriff. Der Rührschaft selbst hatte im Innern des Gefäfses einen quadratischen Querschnitt, um die Rührarme befestigen zu können. Es waren 3 Doppelarme vorhanden, die sich unter 60° kreuzten. Dieselben waren etwas windschief gebogen, um bei der Umdrehung aufsteigende Wirbel zu verursachen. Siehe Tafel I, Fig. 14.

Seitdem man das Gas nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit leitete und mit offenem Mannloch arbeitete, hatte man nicht eher gute Absorption, als bis das Rührwerk 20 Umdrehungen pro Minute machte. Hierbei war das Hindernis des Mannlochtauchers genügend, um den auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildenden Schaum zu zerstören.

Bei dieser Art der Agitation nimmt die Oberfläche der Flüssigkeit eine trichterartige Vertiefung an; ein Grund mehr, um die Stopfbüchse des Schaftes tief hinabreichen zu lassen. Denn da im Hurter-Deacon'schen Gaswege stets ein geringerer Druck vorhanden war, als in der äufseren Atmosphäre, so trat durch jede Undichtigkeit der Stopfbüchse Luft in das Innere der Oktagons, verdünnte das Chlor noch mehr und belastete den Exhaustor unnötigerweise. Es war daher wichtig, die Stopfbüchse stets so tief in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen, dafs ein Wasserverschlufs hergestellt wurde. Da dies aber wegen der Anbringung der Rührarme eine Grenze hatte, so wurde 1881 eines der 4 Oktagons mit Schiffsschraubenagitation versehen, Fig. 15. Auf der horizontalen Welle wurde ein vertikales Rad mit 50 Zähnen befestigt, welches in ein kleines horizontales Rad am Kopfe des Rührschaftes mit 17 Zähnen eingriff. Am unteren Teile des Schaftes wurde eine Schiffsschraube befestigt, welche sich innerhalb eines Cylindermantels bewegte. Dieser Agitator — Gibbin's „Perfect Stirrer" — hob die Flüssigkeit in der Mitte pilzförmig empor und liefs sie nach der Peripherie abfliefsen.

Gibbin's Perfect-Stirrer.

Fig. 15.



Gibbin's Perfect-Stirrer.

Schliefslich wurde 1881 auch noch der Kühlmann'sche Absorptionsapparat aufgestellt, dessen Beschreibung später erfolgen soll.

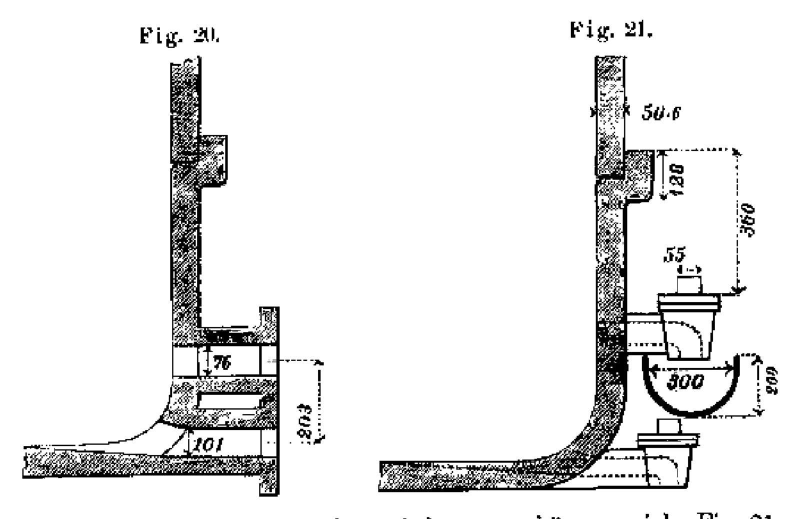
Chlorleitung.

Bei der Zuleitung des Hurter-Deacon'schen Chlorgases zu diesen Oktagons, die auf Taf. II, Fig. 16 und 17 schematisch dargestellt ist, wurde durchaus das Princip der Gegenströmung befolgt: das stärkste Gas trat in das älteste Oktagon ein, von hier in das nächste und so fort, bis zuletzt das schwächste Gas mit frischer Kalkmilch in Berührung kam. Das Gas cirkulierte also der Reihe nach durch alle Oktagons und gelangte dann in einen Kalkmilchturm, um die letzten Reste von Chlor zu absorbieren. War z. B. das Gefäfs No. 2 abgelassen und neu beschickt worden, so wurde das vom Hurter-Deacon-Prozefs herkommende Chlorgas in No. 3 geleitet, trat von hier durch die vordere Verbindung nach No. 4 über, gelangte von hier durch die hinterste Öffnung in die Cirkulationsröhre und nach No. 1, von hier durch

die vordere Verbindung nach No. 2 und entwich durch die Ausgangsröhre nach dem Kalkmilchturm. Die vordere Verbindung zwischen 2 und 3 war dabei abgeschnitten. Die Cirkulationsröhre konnte mit jedem einzelnen Oktagon verbunden werden, um für den Fall der Ausschaltung irgend eines derselben die drei übrigen ungestört arbeiten zu lassen. Dasselbe konnte auch mit nur je zweien, ja für kurze Zeit auch nur mit je einem Oktagon geschehen. Um das Umschalten der Verbindungen leicht und schnell von Einem Mann besorgen zu lassen, waren für die in Betracht kommenden Stellen 15 hydraulische Verschlufsvorrichtungen aus Bleiblech konstruiert worden, deren Einrichtung aus den Figuren 18 und 19 auf Tafel II ersichtlich ist. Wollte man eine solche Verbindung unterbrechen, so liefs man Wasser einlaufen, dessen Höhe man an dem Wasserstandsglase beobachten konnte. Wollte man die Verbindung wiederherstellen, so liefs man einfach das Wasser auslaufen, nötigenfalls nach Stillstellung des Exhaustors.

Die Ausflufsöffnungen dieser Oktagons waren zuerst ähnlich konstruiert wie bei den älteren (Fig. 6, S. 15), siehe Fig. 20. Man steckte in diese Öffnungen Hähne aus Steingut und liefs die Flüssigkeit durch einen Gummischlauch von ca. 7 cm Durchmesser abfliefsen. Später gofs man die Ausflufsstutzen voneinander getrennt und etwas gegeneinander versetzt an, um die Ablaufrinne

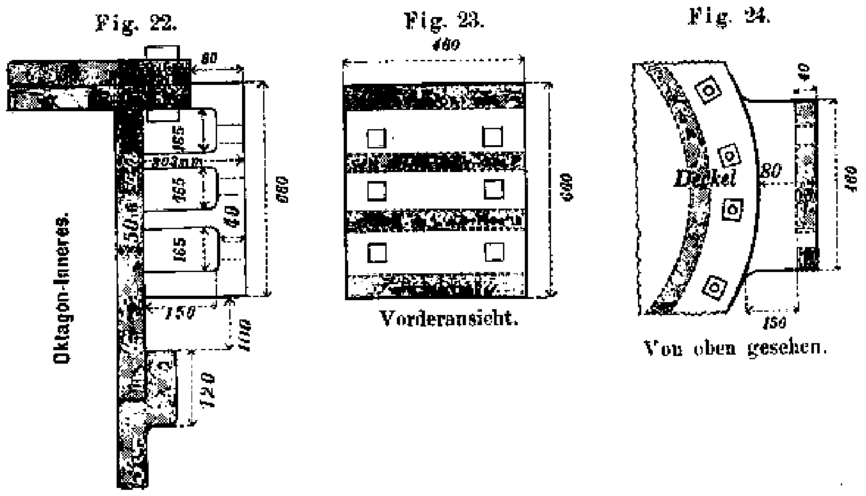
Fig. 20. Fig. 21.



unter dem oberen Abflufshahn anbringen zu können, siehe Fig. 21.

Diese Oktagons haben sich ausgezeichnet bewährt und zwar nicht zum mindesten infolge ihrer unverrückbaren Aufstellung zu

einander. Die Figuren 22 bis 24 geben die Einzelheiten der angegossenen Stirnplatten.



Seitenansicht.

Kalkmilchturm.

Der Kalkmilchturm, in welchem die Absorption des Chlors vollendet wurde, soweit sie überhaupt praktisch erreichbar ist, ist in einer Skizze auf Tafel II, Fig. 25 dargestellt. Den Körper des Turmes bildete ein früherer Dampfkessel, der durch angenietete Stützen in aufrechter Stellung befestigt wurde. Die Endgase von den Oktagons traten oben ein, und unten seitlich, auf etwa $1/3$ der Höhe, aus, um durch den Dampfstrahlexhaustor in die Atmosphäre zu entweichen. Als Absorptionsmittel diente Kalkmilch von eben hinreichendem Gehalt, welche mittels einer dreistiefeligen Taucher-Pumpe in kontinuierlichem Strahl aus einer 1 cm weiten Öffnung emporgeschleudert wurde, so daſs sie den ganzen Raum im Innern des Turmes mit einem feinen Regen erfüllte. Jeder der 3 Taucher hatte 30 cm Länge und 10 cm Durchmesser. Der Dampfcylinder hatte 35 cm Länge und 14 cm inneren Durchmesser. Das Schwungrad besaſs 12 cm Breite und einen Durchmesser von 1.25 m.

Die Kalkmilch, welche mit dem austretenden Gasstrom mechanisch mitgerissen wurde, gelangte kurz vor dem Exhaustor in einem Scheidekasten mit kontinuierlichem Rücklauf unter hydraulischem Verschluſs nach dem Kalkmilchbehälter der Pumpe, so daſs bloſs möglichst trockene Gase den Exhaustor passierten.

Die im unteren Teile des Turmes sich ansammelnde Kalk-

milch flofs ebenfalls kontinuierlich unter hydraulischem Verschlufs in einen Behälter ab, von dem aus sie mittels der Pumpe so lange durch den Turm cirkulieren konnte, bis sie genügend Chlor absorbiert hatte.

Dieser Kalkmilchturm hat sich ausgezeichnet bewährt. Alle früheren Einrichtungen zu demselben Zwecke, wie z. B. ein mit Flintsteinen gefüllter Turm, in welchem verdünnte Kalkmilch herabrieselte, während das Chlorgas darin aufstieg, gaben zu fortwährenden Verstopfungen und damit zu Betriebsstörungen Veranlassung.

Hiermit ist die Beschreibung der Absorptionsapparate beendet, wie sie in der Fabrik der Herren James Muspratt & Sons in Widnes bis zum April 1881 in Gebrauch waren, um eine Produktion von 3 bis 4 Tons Kaliumchlorat pro Woche zu erzielen. Andere Fabriken besafsen Absorptionsgefäfse von wesentlich derselben Konstruktion, nur in den Gröfsenverhältnissen wechselnd.

Die Beschreibung des Ganges der Arbeit wird einheitlicher, wenn auf den Kühlmann'schen Absorptionsapparat, der seit April 1881 in Betrieb kam, vorläufig keine Rücksicht genommen wird.

Twaddel.

Die Angaben über Dichtigkeiten von Flüssigkeiten, welche in dieser Fabrikation durchgängig schwerer als Wasser sind, sollen in Graden Twaddel erfolgen, die in inniger Beziehung zu den entsprechenden spezifischen Gewichten stehen. Aus der spezifischen Gewichtszahl erhält man die Anzahl der Grade Tw., indem man „1," fortläfst und die zweistellige Mantisse verdoppelt, z. B.:

5° Tw. = 1,025 spez. Gew.
64° - = 1,320 - -
122° - = 1,610 - -

Beschickung.

Beim Beginn der Operation wurde das zu beschickende Oktagon bis zu ¾ mit Wasser gefüllt, und dann schüttete man, während das Rührwerk arbeitete, 700 bis 800 kg Kalkmehl durch die Beschickungsöffnung hinein. Früher nahm man dazu das sorgfältig gelöschte und gesiebte Kalkmehl, wie es zur Fabrikation von Chlorkalk diente. Dasselbe wurde in Tonnen herangefahren, mittels kleiner Henkelfässer auf die Oktagons gezogen und in die Mannlöcher gestürzt. Später benutzte man ein weniger sorgfältig bereitetes Kalkmehl, indem man in der Nähe der Oktagons gebrannten Kalk mit einer eben hinreichenden Menge Wasser bespritzte, um ihn zu Staub zerfallen zu lassen. Der letztere wurde einmal umgeschaufelt, nötigenfalls nochmals mit etwas Wasser be-

spritzt und dann durch ein schräg aufgestelltes, grobes Drahtgeflecht geworfen, um die Steine zurückzuhalten. Nur für den Absorptionsturm mufste man feingesiebtes Kalkmehl zur Bereitung der Kalkmilch anwenden, um die Pumpe nicht zu stark abzunutzen, und die Ausspritzöffnung keiner Verstopfung auszusetzen.

Die Quantität Kalkpulver, welche man zur Beschickung neuer Oktagons verbrauchte, richtete sich nach der Stärke der damit erzeugten Kalkmilch, welche 15 bis 16° Tw. nicht übersteigen sollte. Man liefs dann noch so viel Wasser einlaufen, dafs die Mannlochtaucher einen Flüssigkeitsverschlufs herstellten, und das Oktagon mit Kalkmilch von der angegebenen Stärke gefüllt war. Hierbei genügte es bei den Weldon-Oktagons, dafs der untere Rand des Tauchers 1 bis 3 cm in die Kalkmilch hinabreichte, da das Chlorgas von den Entwicklern mit einem kleinen Überdruck bis zu höchstens 10 cm Wassersäule ankam, und also die Flüssigkeit im Mannlochtaucher noch etwas hob, so dafs selbst bei heftiger Agitation kein Chlor entweichen konnte. Bei den Hurter-Deacon-Oktagons waren die Druckverhältnisse jedoch umgekehrt. Seit man auch hier das Chlorgas nur auf die Oberfläche der Kalkmilch leitete, also seit Juli 1880, so dafs man mit offenen Mannlöchern arbeiten konnte, stand das Gas im Innern der Oktagons unter einem negativen Druck von 15 bis 20 mm Wassersäule. Man mufste also diese Oktagons so weit auffüllen, dafs der Mannlochtaucher 4 bis 6 cm tief in der Flüssigkeit hing. Sowie man dann die Gasverbindungen herstellte, senkte sich der Flüssigkeitsstand im Mannloche, und man war mitunter genötigt, noch mehr Wasser einfliefsen zu lassen, um den Verschlufs zu bewirken.

Zum Beschicken eines Oktagons waren 2 Mann erforderlich, die Herstellung der Gasverbindungen konnte von Einem Mann, meistens dem Aufseher, besorgt werden; die ganze Arbeit dauerte etwa 3/4 Stunden.

Das eben beschickte Oktagon wurde stets zum letzten der Reihe gemacht, und erhielt also das schwächste Gas, während das stärkste Gas in das am meisten vorgeschrittene Oktagon geleitet wurde. War dies mit Chlor gesättigt, so wurde es abgelassen und neu beschickt. In dieser Weise fortschreitend erforderte die Sättigung eines Oktagons je nach der Stärke des Chlorstromes von Weldon 1 bis 3 Tage, von Hurter-Deacon 2 bis 4 Tage. Während der Absorption des Chlors durch die Kalkmilch findet eine stetige Zunahme der Dichtigkeit der Flüssigkeit statt, verbunden mit einer Temperaturerhöhung. Bei einer anfänglichen

Stärke der Kalkmilch von 15 bis 17° Tw. trat die Sättigung ein bei 27 bis 33° Tw. Die Temperatur nahm während der Zeit von der äufseren Lufttemperatur zu bis etwa 40° C., diesen Grad selten übersteigend. Die Beurteilung der Sättigung geschah am einfachsten durch Beobachtung der Färbung der Lauge. Gegen Ende der Absorption wurde nämlich die Flüssigkeit stets rosa bis hell purpurrot, so dafs man durch einen Blick auf die im Mannlochtaucher wirbelnde Flüssigkeit die Nähe des Sättigungszustandes beurteilen konnte. Um aber allen angewendeten Ätzkalk zu verbrauchen und das vorhandene Hypochlorit möglichst vollständig in Chlorat überzuführen, liefs man die Einwirkung des Chlors noch einige Zeit länger andauern, bis starke Schaumbildung im Mannloche sichtbar wurde, und Wasserdämpfe mit etwas Chlor gemischt daraus entwichen. Ein jetzt gezogenes Muster der Flüssigkeit mufste sich schnell absetzen und klare hellpurpurrote Chloratlauge ergeben, welche Lakmuspapier sofort bleichte.

Sättigung.

Früher hatte man geglaubt, die Ursache der roten Färbung wäre in einer eigentümlichen Chlorverbindung zu suchen [1]), die man jedoch niemals isolieren konnte. Viel einfacher erklärt sich dieselbe jedoch als hervorgebracht durch übermangansauren Kalk [2]), weil jeder in England, Deutschland, Frankreich und Österreich darauf untersuchte Kalkstein vom Verfasser als manganhaltig gefunden wurde, das Mangan also der stete Begleiter des kohlensauren Kalkes zu sein scheint. Eine andere Vermutung, dafs die rote Farbe von dem Manganchlorid herrühre, welches vom Weldon-Prozefs mechanisch mit dem Chlorstrom mitgerissen und in den Oktagons in übermangansaurem Kalk übergeführt würde, wurde sofort widerlegt, als die Hurter-Deacon-Oktagons ebenfalls rotgefärbte Chloratlauge lieferten.

Rote Farbe.

Das Fortschreiten der Absorption ist am genauesten bei den letzteren Oktagons untersucht worden. Wenn alle 4 Oktagons mit frischer Kalkmilch von 16° Tw. beschickt wären und man Chlorgas einleitete, so würden nach Versuchen, die während einer bestimmten Zeitdauer angestellt wurden, im ersten Oktagon 80 bis 95 % der Gesamtmenge Chlor absorbiert werden, im zweiten 16 bis 4 %, im dritten 3 bis ½ % und im vierten der Rest. Wenn aber die Sättigung des ersten Oktagons vollendet war, so war diejenige des zweiten auch schon weit vorgeschritten und es

---

[1]) Vgl. Dingl. Journ. CCXV, 237 u. Blunt, Chem. News XXXIV, 171.

[2]) Vergl. auch Davis, Chem. News, XXXIV, 183.

konnten dann 3 bis 5 % Chlor unabsorbiert aus dem letzten Oktagon entweichen. Folgende Tabelle zeigt so den ungefähren Verlauf der Stärkezunahme der Chloratlauge nebst der jeweiligen Chlorabsorption in Prozentzahlen der Gesamtmenge Chlor:

Zeitdauer der Absorption.	Oktagon No. 1		Oktagon No 2		Oktagon No. 3		Oktagon No. 4		Nicht absorbiert:
	° Twaddel	% absorbiert	° Twaddel	% absorbiert	° Twaddel	% absorbiert	° Twaddel	% absorbiert	
Erster Tag	16	90	16	8	16	1½	16	½	0
zweiter Tag	25	50	18	40	17	8	16	1½	½
dritter Tag	30	10	25	50	20	36	17	3	1
vierter Tag	32	0	28	45	25	40	18	10	5

Erst in der letzten Reihe ist das Bild erreicht, welches der regelmäfsige Betrieb darstellte, jedoch nur für die Dauer von 1½ bis höchstens 2 Stunden, nämlich bis Oktagon No. 1 entleert, neu beschickt und hinter No. 4 angeschlossen war. Dann würde No. 1 von den entweichenden 5 % Chlor etwa 4½ absorbieren, so dafs nur ½ % zur Absorption im Kalkturm gelängen.

Kalkturm. Der Kalkturm wurde mit Kalkmilch von 6° Tw. aus fein gesiebtem Kalkmehl betrieben. Man liefs diese Kalkmilch cirkulieren, bis sie höchstens 16° Tw. erreicht hatte und pumpte sie dann in das nächste zu beschickende Oktagon, während man in den Turm neu bereitete Kalkmilch eintreten liefs. Versuche, stärkere Kalkmilch anzuwenden, oder diese Kalkmilch weiter mit Chlor zu sättigen, als bis zu 16° Tw., gaben zu Betriebsstörungen und Chlorverlusten Veranlassung.

Entleerung. Sobald ein Oktagon gesättigt war, liefs man die rosafarbige bis hellviolette Chloratmilch, ohne die Agitation zu unterbrechen, durch die obere der beiden Ausflufsöffnungen am Boden der Oktagons in Klärgefäfse ablaufen, um die Unreinigkeiten wie Sand, Klärgefäfse. Thon, kohlensauren Kalk etc. sich absetzen zu lassen. Diese Klärgefäfse hatten folgende Dimensionen: 2 halbe Dampfkessel von 5,5 m Länge und 1,00 m oberer Breite resp. Durchmesser und ein hölzernes, mit Blei ausgefüttertes Reservoir von 2,54 m Breite, 4,07 m Länge und 84 cm Tiefe. Später kam noch ein ähnliches gröfseres Reservoir dazu.

Die Oktagonlauge setzte sich je nach ihrer Beschaffenheit in 3 bis 8 Stunden klar ab, und zwar um so schneller, je heißer sie gesättigt worden war. Während sich die Weldon-Oktagons auf 35 bis 40° C. erwärmten, ließ man die Hurter-Deacon-Oktagons schon bei 25 bis 30° C. ablaufen; und daher erforderte die Lauge aus diesen letzteren Oktagons regelmäßig eine längere Zeit zum Klären.

Behandlung der Chloratschlamme.

Die klare Lauge wurde dann durch einen Heber — möglichst ohne den Bodensatz aufzurühren — in ein in den Boden eingesenktes Gefäß laufen gelassen, von dem aus sie durch eine Taucher-Pumpe nach einem Meßcylinder gepumpt wurde. Der Dampfcylinder der Taucher-Pumpe hatte 19 cm äußeren Durchmesser und 29 cm Länge. Den Schlamm, welcher in den Klärgefäßen zurückblieb, ließ man von mehreren Oktagons sich ansammeln, rührte ihn dann mit Wasser auf, ließ absetzen, fügte dies erste Waschwasser von etwa 16° Tw. der klaren Oktagonlauge zu, rührte wieder mit Wasser auf, so daß eine Lauge von 10 bis 12° Tw. entstand und pumpte diese in einen Behälter für schwache Lauge über den Oktagons. Dann behandelte man den Bodensatz zum drittenmale mit Wasser: erhielt man eine abgesetzte Lösung von mehr als 2 bis 3° Tw., so wurde dieselbe in den Behälter für schwache Lauge gepumpt, um von dortaus zum Beschicken der nächsten Oktagons zu dienen, — war sie schwächer, so wurde der ganze Schlamm aufgerührt und in den Abzugskanal gepumpt. Die Oktagons selbst wurden alle 3 Monate ausgereinigt.

Erste Einkochung.

Man hat jahrelang den Gebrauch beobachtet, immer die Chloratlauge von zwei Oktagons zusammen dem weiteren Prozeß der Eindampfung unter Zusatz von Chlorkalium zu unterziehen, weil die Größe der Eindampfpfannen dieser Flüssigkeitsmenge entsprach und weil man für den Verbrauch von Chlorkalium einen gewissen gewohnheitsmäßigen Anhalt zu haben wünschte. Die alten Weldon-Oktagons lieferten etwa 6000 bis 6200 Liter klare Lauge, die neueren eisernen, bei etwa 7000 Liter Kapazität, ca. 6800 Liter. Die neuesten Hurter-Deakon-Oktagons ergaben auch nur etwa 6800 Liter abgesetzte Lauge. Daher kam es, daß man fast zu jeder Einkochung eine andere Flüssigkeitsmenge, von 12 000 bis 14 000 Liter variierend, zu nehmen und deren Chlorkaliumbedarf zu bestimmen hatte. Um diese Arbeit zu vereinfachen, stellte man im Anfang der siebziger Jahre einen Meßcylinder für die Oktagonlauge auf von 4,7 m Höhe und 2 m Durchmesser, um zu jeder Einkochung dasselbe Volumen Lauge zu neh-

Meßcylinder.

men. Mit Rücksicht auf die älteren Sandstein-Oktagons wählte man als Einheitsquantum 12 560 Liter, welches den Meſscylinder gerade 4 m hoch anfüllte. Der Fehlbetrag zweier Sandstein-Oktagons wurde durch Waschwasser oder durch Lauge aus einem eisernen Oktagon bis zu dieser Höhe ergänzt. Der Meſscylinder war so hoch aufgestellt, daſs die Lauge durch den Abfluſshahn am Boden frei nach den Eindampfpfannen abflieſsen konnte. Da aber eine Pfanne nur etwa 7000 Liter fassen konnte, so hatte der Meſscylinder noch einen kleineren Gefährten („companion"), der etwa die Hälfte der Lauge aufnehmen konnte. Die Manipulation war dann folgende: War der Meſscylinder bis 4 m hoch mit Lauge angefüllt, so wurde zunächst der Gefährte durch eine seitliche Rohrverbindung gefüllt und dann der ganze Rest von Lauge aus dem Meſscylinder in die Eindampfpfanne laufen gelassen. Dadurch wurde der Meſscylinder frei, um die nächste Quantität Oktagonlauge aufzunehmen. War die Verdampfung in der Pfanne genügend vorgeschritten, so lieſs man den Rest der Lauge aus dem Gefährten zuflieſsen, um auch diesen für die nächste Manipulation frei zu bekommen.

Da das Abhebern und Pumpen der Oktagonlauge doch nicht ganz ohne Trübung von statten ging, so muſste dieselbe im Meſscylinder nochmals sich absetzen. Der Bodensatz wurde von Zeit zu Zeit, etwa einmal jeden Monat, durch eine Öffnung in der Mitte des Bodens nach den Klärgefäſsen abgelassen und mit deren Schlamm gewaschen.

Bald machte sich das Bedürfnis geltend, mehr Meſsgefäſse zu haben. Seit die Hurter-Deacon-Oktagons 1873 aufgestellt wurden und die alten Weldon-Oktagons nach und nach auſser Gebrauch kamen, indem sie teils durch eiserne und teils schlieſslich 1881 durch den Kuhlmann'schen Absorptionsapparat ersetzt wurden, errichtete man successive 4 Meſscylinder von je mehr als 14 000 Liter Kapazität mit je einem Gefährten, welcher ⅓ bis ½ dieser Flüssigkeitsmenge aufnehmen konnte. Gleichzeitig verwendete man mehr Sorgfalt auf das Waschen des Schlammes.

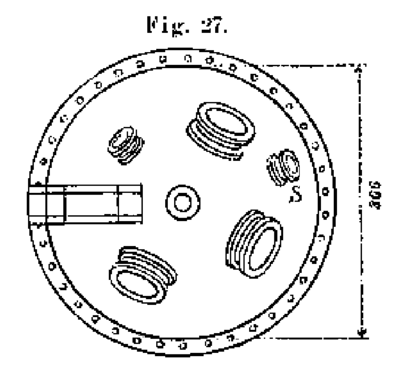
Um das durchschnittliche Laugenquantum zu ermitteln, welches man zu einer Einkochung zu nehmen hätte, wurden 1878 ohne Unterbrechung 60 Oktagons mit den Waschwässern zusammen gemessen und ergaben pro 2 Oktagons 14 300 Liter. Seitdem verlieſs man den Gebrauch, die Laugen von 2 Oktagons gesondert von den übrigen zu Einer Einkochung zu bringen und sah nur darauf, daſs die Menge von 14 300 Litern, die zu Einer Ein-

kochung kamen, richtig gemessen war, unbekümmert darum, von wie vielen verschiedenen Oktagons die Lauge herstammte. Man verzichtete damit zugleich auf die Bequemlichkeit, durch einen Blick in das Laboratoriums- oder das Betriebsbuch von der mehr oder weniger regelmäfsigen cyklischen Wiederkehr der Nummern der Oktagons den Grad der Regelmäfsigkeit des Betriebes beurteilen zu können, tauschte dafür aber eine gröfsere Regelmäfsigkeit in der Gröfse der einzelnen Einkochungen und Sicherheit in der Zuteilung der nötigen Menge Chlorkalium ein. Man war zu dieser Vermischung der Chloratrohlaugen auch seit 1881 gezwungen durch die Leistungen des Kühlmann'schen Absorptionsapparates, welcher in Einer Operation ca. 15 000 Liter Lauge lieferte, die man in alle verfügbaren Klärgefäfse ablaufen lassen mufste.

Kühlmann's Apparat.

Der Kühlmann'sche Absorptionsapparat wurde in Lille zur Fabrikation von Bleichflüssigkeit (Lösung von unterchlorigsaurem Kalk) verwendet, wurde aber in der Fabrik der Herren James Muspratt & Sons in Widnes an Stelle der letzten Sandstein-Oktagons zur Chloratfabrikation aufgestellt und im April 1881 dem Betriebe übergeben. Er ist auf Tafel III, Fig. 26 dargestellt. Der Körper des Apparates und der Deckel waren aus starkem Schmiedeisen konstruiert. Der Boden war durch parallele Winkeleisen verstärkt. Der Apparat war bis zum Deckel mit Bleiblech ausgefüttert und enthielt eine besondere aus Bleiblech konstruierte Vorrichtung, um das Chlorgas, welches bei E eintrat, am geraden Aufsteigen zu hindern und es zu zwingen, den ganzen Weg längs der Peripherie aber spiralförmig aufsteigend zurückzulegen. Diese Vorrichtung bestand in einer Rinne, die mit der offenen Seite nach unten durch angelötete Bleilappen an der Innenwand des Apparates befestigt, über der Chloreintrittsöffnung beginnend, in langsamer Steigung bis in die Nähe des Deckels Eine Windung durchlief. In der Zeichnung ist blofs der Anfang und das Ende der Schnecke zu sehen. Aufserdem war der Apparat noch mit einem Rührwerk versehen, welches 9 bis 12 Umdrehungen per Minute machte, und zwar im Sinne der Schnecke.

Fig. 27.



Der schmiedeiserne Deckel, Fig. 27, trug gufseiserne Ar-

maturen für das Rührwerk, Fig. 28, und 3 Mannlöcher, von denen aber nur Eines gebraucht wurde, welches gerade nach der Art der Aufstellung das bequemste war, und für 2 Gasaustrittsöffnungen, von denen ebenfalls nur eine benutzt wurde.

Der Dampfcylinder der Maschine, welche das Rührwerk trieb, Fig. 29, hatte 39 cm Länge und 16 cm inneren Durch- messer.

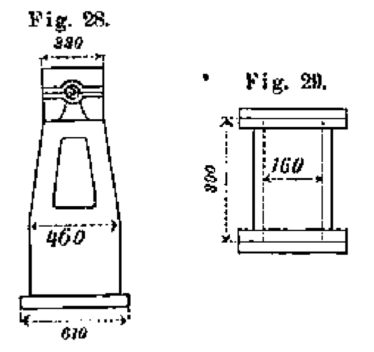
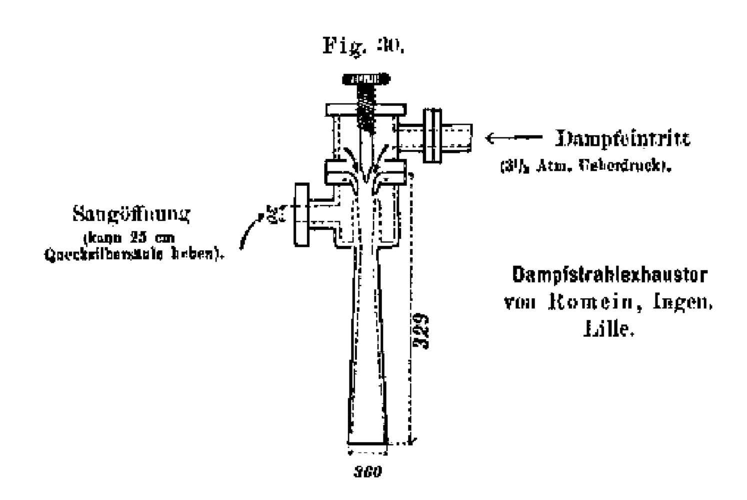


Fig. 28. Fig. 29.

Das nicht absorbierte Chlorgas trat bei *S* aus und in einen Kalkturm von kleineren Dimensionen als desjenigen, der hinter den Hurter-Deacon-Oktagons aufgestellt war, ein, um die letzten Reste von Chlor zu absorbieren. Aus dem Kalkturm wurde das Gas durch einen kleinen Dampfstrahlexhaustor angesogen, welcher bei einer Dampfspannung von $3^1/_2$ Atm. Überdruck im

Fig. 30.



stande war, eine Quecksilbersäule von 25,4 cm Höhe zu heben. In Fig. 30 ist der erste vom Ingenieur Romein in Lille zu diesem Apparat gelieferte Exhaustor abgebildet.

Über die Ausfütterung des Apparates mit Blei ist noch zu bemerken, daſs es sich als unzweckmäſsig herausstellte, das Blei-

blech über die Flansche zu klappen, wie in Fig. 31 dargestellt ist, sondern, dafs man den Deckel viel leichter luftdicht erhielt,

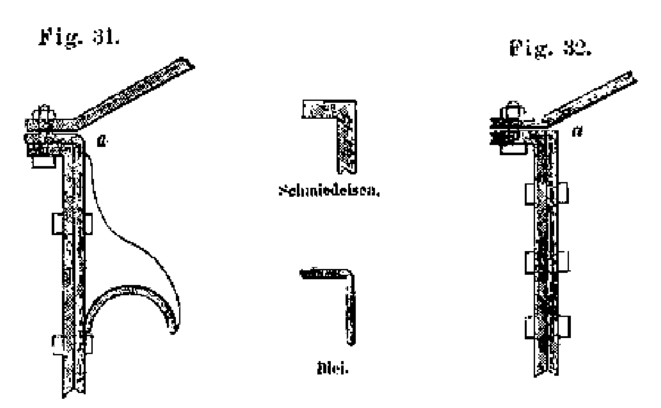


Fig. 31. Fig. 32.

wenn man das Blei bei *a* gerade abschnitt, etwas in die Fuge einklopfte und die Flanschen äufserlich verstemmte, wie in Fig. 32 angedeutet. Nur mufste man dann das Bleifutter durch vertikale Bolzenreihen befestigen, welche mehr Bolzen enthielten und dichter aneinander standen, als bei übergeklapptem Blei nötig war.

Der Apparat wurde mit Weldon-Gas gespeist, dessen Zuführungsröhre von der Hauptleitung in der Nähe des Deckels, wo auch die Verbindung durch einen beweglichen Arm hergestellt oder unterbrochen werden konnte, hinabführte bis an den Boden, um bei *E* einzutreten.

Der Apparat hatte bis zum Deckel eine Kapazität von 20 cbm. Man beschickte ihn jedoch anfänglich nur mit 15 000 Litern Kalkmilch von 10 bis 12° Tw., und zwar in ähnlicher Weise, wie bei den Oktagons beschrieben; nur mufste man das Mannloch nachher luftdicht schliefsen. Diese Charge stand im Apparat 1,448 m hoch. Wegen der lange dauernden und innigen Berührung des Chlors mit stets reiner Kalkmilch ging die Absorption sehr schnell und vollständig von statten, so dafs eine solche Beschickung in 9 Stunden gesättigt wurde. Nur stieg dabei auch die Temperatur schneller und bis zu höheren Graden als in den Oktagons.

Eine Beschickung mit Kalkmilch von 14° Tw. brauchte bis zu ihrer Sättigung infolge von Unregelmäfsigkeiten im Betriebe der Weldon-Chlorentwickler 18 Stunden. Bis die Temperatur im Mittel auf 26° C. gestiegen war, arbeitete der Exhaustor mit einem Vakuum von 10 cm Quecksilbersäule. Die Absorption wurde beendigt bei einer Temperatur von 37° C.; die fertige

Lauge hatte heiſs 26° Tw. und nach dem Abkühlen 27° Tw. Im Dampfe des Exhaustors konnte man erst seit 15 Minuten vor Beendigung der Operation einen Geruch nach Chlor wahrnehmen, der dann allerdings sich schnell verstärkte.

Eine andere Beschickung, welche in ca. 9 Stunden gesättigt wurde und fertige Chloratlauge von 27° Tw. ergab, hatte kurz vor Beendigung nahe der Oberfläche 43,6° C. und in der Nähe des Chloreintritts am Boden 44,4° C. Um derartige Beobachtungen machen zu können, waren am Apparate 2 Probierhähne angebracht: einer unten und einer oben in etwa 1,4 m Höhe, deren Abfluſsröhren wegen des im Apparate herrschenden Vakuums weit hinabreichen muſsten.

Als Durchschnitt konnte man annehmen, daſs die Temperatur der Sättigung, wenn man Lauge von 28° Tw. erhielt, etwa 43½° C. betrug. Hatte man zur Beschickung jedoch so viel Kalk angewendet, daſs die Sättigung erst dann eintrat, wenn die Lauge heiſs 34° Tw., oder kalt 36° Tw. anzeigte, so stieg die Temperatur bis zum Ende auf 57° C.

Der Salzsäureverbrauch stellte sich als durchaus normal heraus. Man rechnet, daſs man zur Fabrikation von 1 Ton Kaliumchlorat 30 Tons Salzsäure von 30° Tw. (19° Baumé) verbraucht. Nun entsprachen erfahrungsmäſsig 15 000 Liter Chloratrohlauge nach Abzug aller Fabrikationsverluste einer Produktion von etwa 9 Cwts. oder 457 kg fertigem Kaliumchlorat, welche also 13 710 Liter Salzsäure von 30° Tw. hätten verbrauchen sollen. Nach vorgenommener Messung wurde im Kühlmann'schen Apparat eine Beschickung von 15 000 Litern von 26° Tw. durch eine Salzsäuremenge gesättigt, die auf Säure von 30° Tw. umgerechnet, 13 800 Liter ergab und in 4 bis 4½ Weldon-Entwicklern abgetrieben wurde.

So weit arbeitete der Apparat vorzüglich, aber das Chlor griff namentlich infolge der zeitweise eintretenden hohen Temperatur die innere Bleiausstattung heftig an, und schon nach 14 Operationen war die Bleischnecke und die sie haltenden Bleilappen durchgefressen, so daſs die Schnecke herunterfiel. Man hatte dann die Absicht, die Bleischnecke durch eine solche von Guſseisen zu ersetzen.

Kühlmann selbst gab im Oktober 1880 als Maximalleistung des Apparates an, daſs derselbe in jeder Stunde die Chlormenge absorbieren könnte, welche durch Weldon-Entwickler aus 3000 kg Salzsäure von 30 bis 32° Tw. (19 bis 20° Baumé) erzeugt würde.

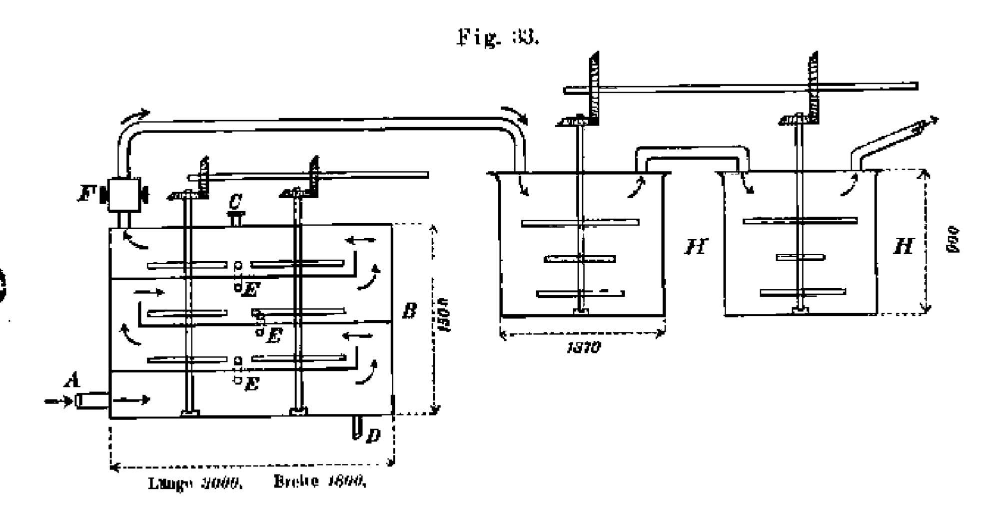
Dies bezog sich allerdings blofs auf die Fabrikation von Bleichflüssigkeit, wobei jede Temperaturerhöhung durch äufsere Mittel verhindert wurde; aber diese Leistung würde einer Produktion von $^1/_{10}$ Ton oder ca. 100 kg fertigem Kaliumchlorat entsprechen. In der Muspratt'schen Fabrik wurde der Apparat zur Fabrikation von Chlorat mit Temperaturerhöhung blofs bis zur Hälfte dieser Leistungsfähigkeit in Anspruch genommen, nämlich um 457 kg Kaliumchlorat in 9 Stunden zu produzieren, oder pro Stunde ca. 50 kg.

Andere, aber zum Teil aufgegebene Apparate hat Lunge in seiner Sodaindustrie beschrieben.

Kunheim's Apparat.

Zur gröfseren historischen Vollständigkeit soll hier noch ein Apparat beschrieben werden, welcher 1880 in der Fabrik des Herrn Kunheim in Berlin zur Absorption von Hurter-Deacon-schem Chlorgase benutzt wurde. Derselbe bestand aus einer Absorptionskammer *B* von etwa 3 m Länge, 1,8 m Breite und 1,5 m Höhe, Fig. 33, aus gufseisernen Platten zusammengesetzt und

Fig. 33.



3 Fächer enthaltend. Jedes Fach nahm eine dünne Lage Kalkmilch auf, welche durch 2 Rührwerke in Bewegung gehalten wurde. Die frische Kalkmilch von 18° Tw. (12° Baumé) flofs nach Bedarf bei *C* ein, und die fertige Chloratlauge von 39,8° bis 43,8° Tw. (24 bis 26° Baumé) wurde bei *D* abgelassen. Bei *E* befanden sich aufserhalb des Kastens Rohrverbindungen mit Ventilen, um die Flüssigkeit von einem oberen Fache nach dem unteren laufen zu lassen. Dies Ablaufen geschah nicht kontinuierlich, sondern wurde durch den Aufseher von Zeit zu Zeit bewirkt.

Das Chlorgas von ca. 15 vol. % Chlor trat bei *A* ein und folgte der Richtung der Pfeile; passierte bei *F* einen Aspirator und Kompressor, ähnlich dem Root'schen Ventilator und wurde in die Gefäfse *H H* gedrückt, von denen 4 vorhanden waren. Diese letzteren waren ganz wie die englischen Oktagons eingerichtet, nur kleiner: Bei einem Durchmesser von 1,87 m besafsen sie eine Höhe von 90 cm und enthielten jedes etwa 1000 Liter Flüssigkeit.

Dieser Apparat war genügend für eine Produktion von 5000 kg Kaliumchlorat im Monat, ist aber bei Verlegung der Fabrik nicht wieder in derselben Weise aufgestellt worden.

Capacitäten für Rohlauge.

Die Behandlung der Chloratrohlauge von dem Moment des Ablaufens aus den Oktagons oder anderen Absorptionsapparaten bis zum Einlaufen in die Verdampfungspfanne erforderte also folgende Gefäfsräumlichkeiten und folgenden Zeitaufwand:

Für eine Gruppe von 4 Oktagons, die bei 8 bis 9maligem Ablaufen in der Woche 572 bis 644 cbm Lauge lieferten, was einer Produktion von 1700 bis 1900 k fertigem Kaliumchlorat entsprach, war ein Klärgefäfsraum von 2 Oktagons oder 14 300 Liter erforderlich. Um jedoch bei Unregelmäfsigkeiten in der Klärungsfähigkeit und in den Zeitabständen zwischen den Sättigungspunkten zweier aufeinander folgenden Oktagons nicht in Verlegenheit zu kommen, und namentlich auch, um den Bodensatz hinreichend waschen zu können, würde ein doppelt so grofser Klärraum zu empfehlen sein. Während diese Klärgefäfse in einem tieferen Niveau standen als die Oktagons, war ein anderes Gefäfs von ev. 14 300 Litern Inhalt für die zweiten Waschwässer über den Oktagons aufgestellt, so dafs die Flüssigkeit vom Boden dieses Gefäfses frei nach den Beschickungsöffnungen der Oktagons abfliefsen konnte. Endlich war ein Gefäfsraum von 4 Oktagons oder 28 600 Litern zum Messen und zum letzten Klären der Lauge erforderlich. Hierzu dienten 2 aufrechtstehende Cylinder in einer Höhenlage über den Eindampfpfannen aufgestellt, mit Wasserstandsglas und Ablaufhahn versehen. In jedem Cylinder konnte dann die Flüssigkeitsmenge, nämlich 14 300 Liter, gemessen werden, welche zu einer Einkochung gelangen sollte.

Für eine Fabrikanlage mit 11 Oktagons, wie sie eine Zeitlang in Widnes bestand, brauchten diese intermediären Gefäfsräumlichkeiten nicht proportional vergröfsert zu werden. Es genügte dafür ein Klärraum von 4 bis 5 Oktagons, ein Raum für

die zweiten (und dritten) Waschwässer von 2 bis 3 Oktagons, und ein Meſsraum von 8 Oktagons, der allerdings durch die 4 Geführten der 4 Meſscylinder mit einem Gehalt von 3 Oktagons entlastet wurde.

Zeitbedarf für Kochlauge.

Das Absetzen der violetten Lauge, namentlich von den Weldon-Oktagons, nahm gewöhnlich 3 bis 4 Stunden in Anspruch. Das Abhebern und Pumpen in die Maſscylinder dauerte ca. 1 Stunde. Den Schlamm in den Klärgefäſsen lieſs man von 3 oder 4 Oktagons sich ansammeln, um ihn dann zu waschen: Das Einlaufenlassen von Wasser und Aufrühren dauerte etwa ½ Stunde, das Absetzen 4 Stunden, das Abhebern des ersten Waschwassers und Pumpen in die Meſscylinder ½ Stunde; das Einlaufenlassen von Wasser zur zweiten Waschung und Aufrühren des Schlammes ½ Stunde, das Absetzen 3 bis 4 Stunden, das Abhebern und Pumpen der zweiten Waschwässer in den Behälter über den Oktagons ½ Stunde, das Einflieſsenlassen von Wasser zum dritten Waschen resp. zum Pumpen in den Abzugskanal und vollständige Ausreinigung des Klärgefäſses 1 Stunde. Es kam selten vor, daſs man das dritte Waschwasser klären lieſs und in den Behälter über den Oktagons pumpte. Im ganzen nahmen diese Manipulationen 14 bis 16 Stunden in Anspruch, während welcher Zeit der betreffende Klärer 11 bis 12 Stunden seiner eigentlichen Bestimmung: nämlich zum Klären der Oktagonlauge zu dienen, entzogen blieb.

Erste Einkochung.

Zu jeder Einkochung wurde also das bestimmte Quantum von 14 300 Litern Lauge abgemessen. Da die Mischung der Lauge im Cylinder mitunter nicht gleichmäſsig war, so zog man immer 2 Muster: eines aus den unteren Flüssigkeitsschichten des Maſscylinders während des Füllens des Geführten, und das zweite aus den oberen Schichten während des Ablaufens des Restes der Lauge aus dem Cylinder in die Eindampfpfanne. Diese beiden Muster wurden dann nach dem Laboratorium geschickt, um die für diese Einkochung erforderliche Menge von Chlorkalium zu bestimmen. Um in den Meſscylindern eine möglichst vollständige Mischung der Oktagonlauge mit erstem Waschwasser zu erzielen, pumpte man in der Regel zuerst das disponible erste Waschwasser und dann Oktagonlauge hinein.

Eindampfpfannen.

Für eine Produktion von 3 bis 3½ Tons Kaliumchlorat pro Woche waren 6 Eindampfpfannen vorhanden, von denen 4 zum Einkochen der Oktagonlauge benutzt wurden. Die Art der Ein-

mauerung der älteren Pfannen ist auf den Fig. 34—36 dargestellt. Eine solche Pfanne aus Gufseisen kostete ca. 100 £. Die Roststäbe waren 1,21 m lang und liefsen 22 mm breite Öffnungen zwischen sich. Die Flamme ging von den Rosten *aa*, die von

Fig. 34.

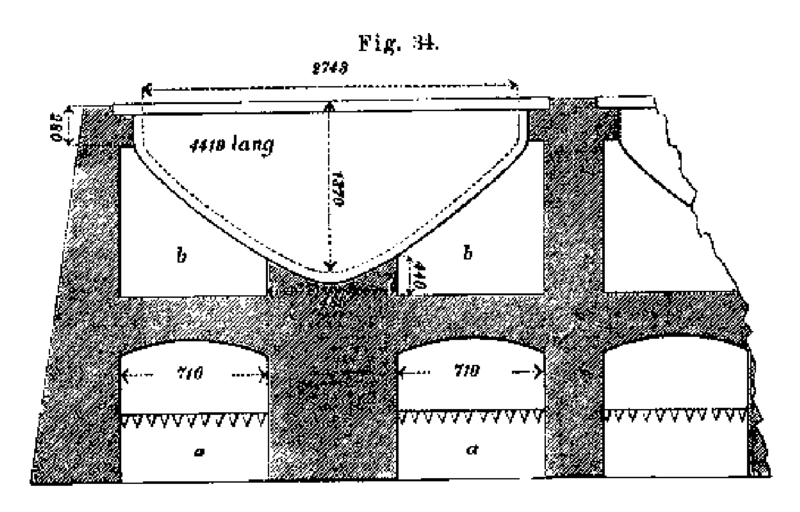
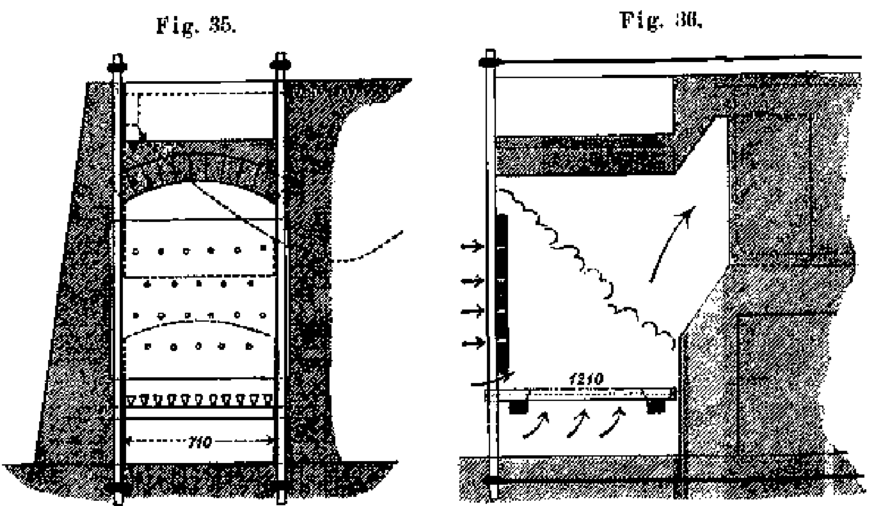


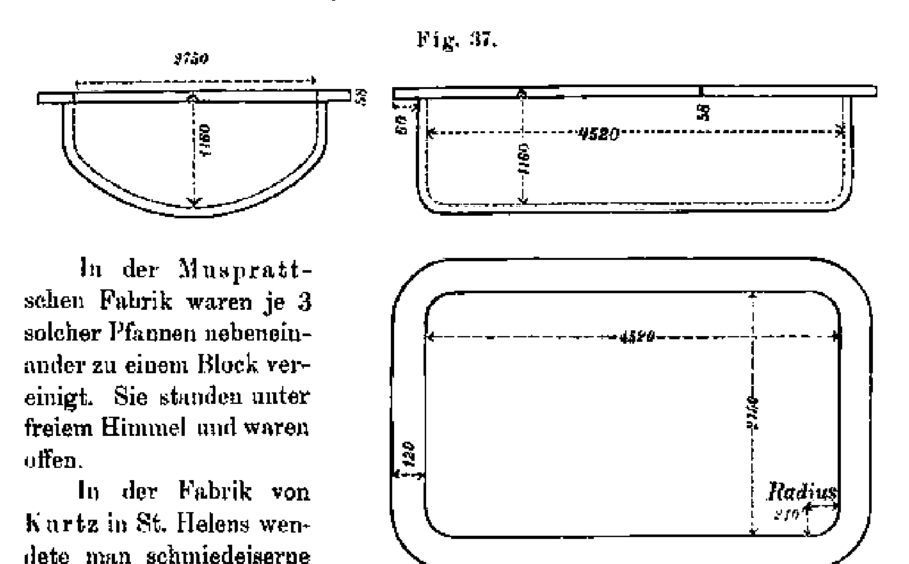
Fig. 35. Fig. 36.



einem kleinen Vorgewölbe gedeckt waren, in die beiden seitlichen Feuerkanäle *bb* und schlug dann hinten in einen Zug ein, der nach dem Schornstein führte. Der vordere Teil der Pfanne war durch eine dünne Mauer vor der Wirkung der Stichflamme ge-

schätzt. Die neueren Pfannen seit 1880 hatten eine etwas abweichende Form, siehe Fig. 37. Die Einmauerung blieb dieselbe.

Fig. 37.



In der Muspratt-schen Fabrik waren je 3 solcher Pfannen nebeneinander zu einem Block vereinigt. Sie standen unter freiem Himmel und waren offen.

In der Fabrik von Kurtz in St. Helens wendete man schmiedeiserne Pfannen an, welche mit Brettern zugedeckt waren. Ein weiteres Thonrohr führte den Dampf und das entweichende Chlor in den Schornstein. Auch Schaffner in Aussig benutzte schmiedeiserne Pfannen und setzte der Chloratrohlauge etwas Sodarückstände zu, um das freie Chlor zu zerstören*).

Eindampfkessel.

Ein anderes System der Verdampfung, um das Brennmaterial besser auszunützen, wurde seit 1881 von der Greenbank Chemical Co. in St. Helens angewendet: Tafel III, Fig. 38. Zwei Ätznatronschmelzkessel von größten Dimensionen und kleinster Gußstärke, wie sie die Gießerei von John Varley & Co. in St. Helens lieferte, wurden derartig hintereinander terrassenförmig aufgestellt, daß der vordere und tieferstehende Kessel, welcher zum eigentlichen Eindampfen diente, von dem oberen Kessel, in welchem die Lauge vorgewärmt wurde, mittels eines Hebers mit Hahn nach Bedarf gespeist werden konnte. Die Kapazität des Kochkessels betrug etwas über 12 000 Liter bei einem Gewicht von ca. 8 Tons, diejenige des Vorwärmkessels nahezu 10 000 Liter bei einem Gewicht von nur ca. 5 Tons. Die Wandstärke des letzteren betrug nur 32 mm. Die Einzelheiten der Einmauerung

*) Privatnachricht von 1878.

des Kochkessels und des Feuerungsverschlusses sind in Fig. 39 und 40 angegeben. *B* stellt ein Gebläse vor, um die Verbrennung der Kohle mit etwas komprimierter Luft zu bewirken.

Sobald in der Muspratt'schen Fabrik eine Eindampfpfanne mit dem Rest der Lauge aus einem großen Meßcylinder gefüllt war, wurde mit dem Anheizen begonnen. Nach einigen Stunden, nachdem die Temperatur auf 70 bis 90°C. gestiegen war, wurde die erforderliche Menge Chlorkalium zugegeben,

Fig. 39.
Skala: ungefähr = 1/75 natürlicher Größe.

Fig. 40.
Ansicht der Ofenfront.

Skala: 1/32 natürlicher Größe.

Horizontalschnitt durch die Ofenöffnungen.

Horizontalschnitt durch ein Aschenloch.
1/16 natürlicher Größe.

Aschenlochverschluss

von der Seite gesehen.
1/16 natürlicher Größe.

Beschickungsöffnung.
1/16 natürlicher Größe.

und zwar die ganze, für die 14300 Liter Oktagonlauge nötige Menge auf einmal. Das Chlorkalium wurde in Säcken herbeigefahren, in Eimern bis auf den Pfannenrand gehoben und in die Flüssigkeit geschüttet. Die Quantität wechselte je nach dem Gehalt der Lauge an chlorsaurem Kalk von 380 bis 550 kg. In dem Maſse, als die Verdampfung in der Pfanne Raum schuf, lieſs man aus dem betreffenden Gefährten die zugehörige Lauge zuflieſsen, bis derselbe leer war, und fuhr dann mit dem Eindampfen fort, bis ein Muster nach mäſsigem Abkühlen im Sommer 62 bis 68° Tw. und im Winter 58 bis 64° Tw. anzeigte. Mitunter beendigte man das Eindampfen auch schon bei 56° Tw., nämlich bei schwacher ursprünglicher Lauge, um die Flüssigkeit in der Pfanne nicht gar zu tief sinken zu lassen. Man zog dann das Feuer heraus und lieſs die Chloratlauge sich etwas absetzen.

Chlorkaliumzusatz.

Eindampfungsgrad.

Die ganze Operation des Einkochens dauerte 22 bis 33 Stunden, sollte aber nicht mehr als 22 Stunden beanspruchen. Während dieser Zeit wurden unter der Pfanne nach einem ungefähren Überschlag $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{3}$ Tons Kohle verbrannt. Genaue Wägungen wurden nicht vorgenommen.

Dauer der Eindampfung und Kohlenverbrauch.

Die violette Färbung der Chloratrohlauge ging während des Eindampfens regelmäſsig in ein schmutziges Hellbraun über, verursacht hauptsächlich durch die unlöslichen Bestandteile des Chlorkaliums.

Nachdem die eingedampfte Chloratlauge sich etwas geklärt hatte, wurde sie noch heiſs mittels eines 5 cm weiten eisernen Hebers und offener Rinnen nach den Krystallisiergefäſsen ablaufen gelassen. Die Rinnen waren aus Holz und mit Blei ausgefüttert, etwa 20 cm breit und 15 cm hoch und verzweigten sich bis zu jedem einzelnen Krystallisiergefäſs. Der Weg, den die heiſse Lauge flieſsen sollte, wurde dadurch vorgezeichnet, daſs alle übrigen Verzweigungen durch Lehmpatzen abgesperrt wurden. Es waren 13 Krystallisiergefäſse vorhanden, von denen jedoch nur 11 zu diesem Zwecke benutzt wurden, mit den laufenden Nummern von 2 bis 12. Dieselben waren aus Holz konstruiert in Gestalt flacher Kasten: Ein Holzrahmen umschloſs eine Bretterverschalung, die mit Bleiblech ausgefüttert war. Die Dimensionen waren nicht bei allen Kasten gleich, betrugen aber im Durchschnitt 3,881 m Länge, 2,438 m Breite und 0,686 m Tiefe, so daſs die Kapacität eines Kastens ca. 6000 Liter betrug. Die Krystallisiergefäſse muſsten daraufhin beobachtet werden, ob sie auch nicht leckten. War dies der Fall, so wurden sie sofort entleert und ausgebessert.

Krystallisiergefäſse.

Eine Einkochung von 14 300 Litern Chloratrohlauge, bestehend aus ca. 13 000 Litern Oktagonlauge von 30° Tw. und 1300 Litern ersten Waschwässern von 16° Tw., ergab im Durchschnitt 5684 Liter eingedampfte rohe Chloratlauge von $63\frac{1}{2}$° Tw. Man hatte also bei jeder Einkochung im Durchschnitt 8616 Liter Wasser zu verdampfen. Die Schwankungen ergaben sich aus den Messungen der Chloratlauge in den Krystallisiergefäfsen im Oktober 1880 wie folgt:

Volumen der eingedampften Lauge.

5734 Liter	zu	$67\frac{1}{2}$° Tw.
5350 -	-	$63\frac{1}{2}$° -
5960 -	-	58° -
5690 -	-	63° -
5684 Liter	zu	$63\frac{1}{2}$° Tw. im Mittel.

Man liefs die rohe Chloratlauge 7 bis 10 Tage in den Krystallisiergefäfsen stehen. Eine Vorrichtung zu künstlicher Abkühlung war nicht vorhanden. Während dieser Zeit schieden sich die Rohkrystalle von Kaliumchlorat aus, die nur locker an den Wänden hafteten und sich am Boden ansammelten, während die Mutterlauge als ölige Flüssigkeit klar darüber stand.

Die Krystallisiergefäfse wurden in regelmäfsiger Reihenfolge von 2 bis 12 gefüllt und ebenso regelmäfsig entleert. An den Gefäfsen entlang und zwischen ihnen hindurch führte am Boden ein System von Rinnen, die mittels eines eisernen Hebers abgezogene Mutterlauge nach einem versenkten Behälter, von dem aus dieselbe zur weiteren Eindampfung in eine der beiden letzteren Pfannen gepumpt wurde. Die Pumpe hatte dieselben Dimensionen, wie die Rohlaugenpumpe.

War die Mutterlauge aus einem Krystallisiergefäfs so weit abgezogen, als es mit dem Heber anging, so wurde der letzte Rest mit der Hand ausgeschöpft, und gleichzeitig wurden die Rohkrystalle in einer Ecke aufgehäuft, um etwas zu trocknen. Man begofs sie dann mit einigen Eimern Wasser und fügte das Waschwasser noch der Mutterlauge zu. Alsdann wurden die Rohkrystalle in Eimern nach einem Drainer getragen: einem Holzgefäfs mit schrägstehendem Boden, um abzutropfen. Statt dieses Drainers hat man auch mit Erfolg eine Centrifuge angewendet.

Rohkrystalle.

Es waren 2 Drainer vorhanden von ungefähr 1,75 m Länge, 0,95 m Breite und 1 m äufserer Höhe. Der Boden bildete eine geneigte Rinne mit Abflufs nach aufsen zum versenkten Mutterlaugenbehälter. Hier wurden die Rohkrystalle noch ein wenig durch Übergiefsen mit Wasser gewaschen und dann mehrere Stunden abtropfen gelassen.

Drainer.

Die Mutterlauge aus einem Krystallisiergefäfs füllte die Eindampfpfanne nicht genügend an, man nahm daher noch etwa die Hälfte der Mutterlauge aus einem anderen Gefäfs dazu und dampfte dann ein, bis ein Muster nach mäfsigem Abkühlen im Sommer 78 bis 85° Tw. und im Winter 72 bis 78° Tw. anzeigte. Bei stärkerem Eindampfen, etwa bis 90° Tw. erhielt man eine geringere Ausbeute an Krystallen, weil dann die Lösung zu dicht wurde, um die Ausscheidung der Kaliumchloratkrystalle zu gestatten. Im Winter lief man aufserdem schon bei 80° Tw. Gefahr, dafs sich Chlorcalcium in dichten und fest ansitzenden, langen spiefsigen Krystallen ausschied.

Eindampfung der Mutterlauge.

Die eingedampfte Mutterlauge wurde nach einigem Klären mittels Heber und Rinnen nach den Mutterlaugenkühlern abfliefsen gelassen. Die letzteren waren Gefäfse von Gufs- oder Schmiedeeisen der verschiedensten Form und Gröfse. Seit man jedoch die erschöpfte Mutterlauge zur Chlorentwickelung verwertete, wurden die kleineren Kühler beseitigt und blofs 8 grofse Gefäfse benutzt, von denen eines, Fig. 41, näher beschrieben ist. In diesen Kühlern blieb die Mutterlauge 7 bis 12 Tage stehen, um so viel Kaliumchlorat als möglich abzuscheiden.

Mutterlaugenkühler.

Fig. 41.

Querschnitt.

Mutterlaugenkühler von Schmiedeeisen, 10,2 m lang. Capacität = 13 150 l.

Messungen der entstehenden Mutterlauge haben folgendes ergeben:

Quantität der letzten Mutterlauge.

Bei 10 ersten Einkochungen pro Woche, entsprechend einer Produktion von 4½ Tons fertigem Kaliumchlorat, hatte man jeden Tag eine Mutterlaugeneinkochung zu machen. Auf jede der letzteren kam also die Mutterlauge von 1,43 Krystallisiergefäfsen. Daher kamen im Durchschnitt 5684 mal 1,43 oder 8128 Liter erster Mutterlauge zu je einer Einkochung.

Zwei von den Mutterlaugenkühlern, welche gerade je eine Einkochung aufnahmen, enthielten:

5857 Liter zu 84° Tw.
6797 - - 85° - oder

6327 Liter zu 84½° Tw. im Mittel.

In jeder Mutterlaugeneinkochung mufsten also im Mittel 8128 minus 6327 oder ca. 1800 Liter Wasser verdampft werden.

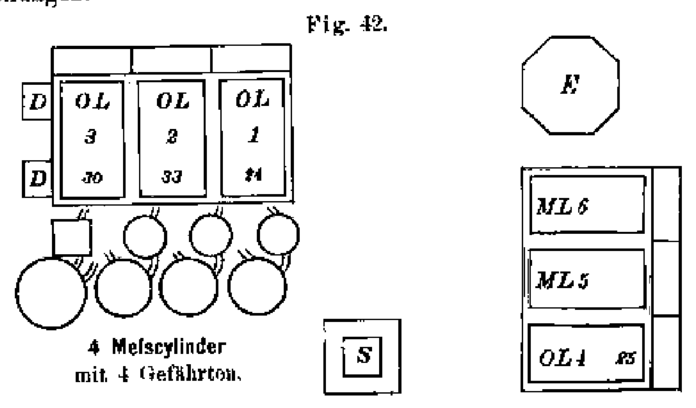
Man erhielt also von 10 ersten Einkochungen 7 mal 6327 oder 44 289 Liter eingedampfte Mutterlauge. Und dies entsprach pro 1 Ton fertigem Kaliumchlorat einer Produktion von rund 10 000 Litern letzter Mutterlauge.

Nachdem die eingedampfte Mutterlauge genügend lange gestanden hatte, um so viel Kaliumchlorat auskrystallisieren zu lassen, als die Konzentration und die Temperatur der Luft gestatteten, wurde sie abgehebert und durch eine besondere aber kleinere Mutterlaugenpumpe in das Mutterlaugenreservoir gehoben. Dasselbe befand sich in einer Höhenlage über dem Mutterlaugen-Chlorentwickler.

Mutterlaugenkrystalle.

Die zurückbleibenden, sehr schmutzigen Chloratkrystalle, welche meistens in kleinen, sich weich anfühlenden Blättchen bestanden, wurden zum Abtropfen auf eine Bühne gehoben. Hier sammelte man die Mutterlaugenkrystalle an, bis man etwa 600 bis 800 kg hatte. Man brachte dann etwa 7000 Liter Wasser in einer Eindampfpfanne zum Kochen und löste die schmutzigen Krystalle darin auf, dampfte bis etwa 40° Tw. ein und liefs die Lösung wie bei einer ersten Einkochung in ein Krystallisiergefäfs und zwar No. 13, mit etwas gröfseren Dimensionen, nämlich 4 m Länge, 2,5 m Breite und 75 cm Tiefe abfliefsen. Die weitere Behandlung dieser Lösung war dann genau diejenige der ersten Einkochungen.

Fig. 42.



4 Mefscylinder
mit 4 Gefährten.

Situation.

In Fig. 42 ist die gegenseitige Stellung der Apparate in diesem Teile der Fabrik skizziert. Die mit *O. L.* bezeichneten Pfannen No. 1 bis 4 dienten zum Eindampfen der Oktagonlauge.

Die Zahlen 24 bis 33 bedeuten die Anzahl der Stunden, die jede Pfanne gewöhnlich zu einer Einkochung gebrauchte. Die Feuerkanäle nach dem Kamin *S* wurden nur selten gereinigt, und daher litten die Pfannen mitunter an schlechtem Zuge. Die mit *M. L.* bezeichneten Pfannen No. 5 und 6 dienten zum Eindampfen der ersten Mutterlauge. *E* war die Stellung des Mutterlaugen-Chlorentwicklers, *DD* der Bühnen für Mutterlaugenkrystalle. Die Pfanne No. 3 wurde alle 10 Tage einmal zum Auflösen und Einkochen der Mutterlaugenkrystalle benutzt.

Nimmt man für jede erste Einkochung die längste Zeit, nämlich 33 Stunden, so erforderten 10 erste Einkochungen pro Woche 330 Stunden, es kamen also auf jede der 4 Pfannen 82 Arbeitsstunden. Da aber die Woche 168 Stunden enthält, so folgt, daſs die Pfannen nur etwa die Hälfte der Zeit über Feuer waren. Die andere Hälfte wurde gebraucht zum Klärenlassen, Abheben, Abkühlen und Ausreinigen. Nach jeder Einkochung wurde der braune Schlamm aus der Pfanne ausgeschöpft und die harten Krusten von den Seiten mit Spaten abgekratzt und in einen eisernen Behälter gethan. Hatte sich hier genug Schlamm angesammelt, so wurde derselbe durch eingeleiteten Wasserdampf erhitzt und aufgerührt, um das auskrystallisierte chlorsaure Kali wieder in Lösung zu bringen. Man lieſs dann den Schlamm etwas sich absetzen und heberte die noch heiſse Lösung in ein besonderes Krystallisiergefäſs ab. Nach 8 bis 10 Tagen ging die Mutterlauge den Weg der übrigen ersten Mutterlauge, während die Krystalle je nach ihrer Reinheit entweder mit zu den ersten Rohkrystallen oder zu den Mutterlaugenkrystallen genommen wurden. Mitunter lieſs man auch den Schlamm von 4 bis 6 Einkochungen in der Pfanne sich ansammeln, bevor man dieselbe ausreinigte. Auch behandelte man den Schlamm anders: Man rührte ihn durch direkten Dampf auf, wenn nötig noch unter Zusatz von Wasser, lieſs etwas klären und heberte die Lauge ab nach dem versenkten Mutterlaugenbehälter, von dem aus man sie nach den Mutterlaugeneindampfpfannen pumpte. Nach mehreren solchen Waschungen lieſs man den erschöpften Schlamm in den Abzugskanal flieſsen.

Schlamm der Eindampfpfannen.

Im Oktober 1880 stellte man noch einige Krystallisiergefäſse auf, so daſs im ganzen verfügbar wurden:

Krystallisierraum.

14 Krystallisiergefäſse für erste Einkochungen,
1 - - Mutterlaugen-Krystalllösung,
1 - - Waschungen des Pfannenschlammes,
8 - - Mutterlaugen.

Rohkrystalle. Die ersten Rohkrystalle hatten stets eine körnige derbe Beschaffenheit und sahen hellbraun bis gelblich aus von beigemengtem Pfannenschlamm. Durch Übergießen mit Wasser konnten sie fast weiß gewaschen werden. Je mehr die Ansprüche auf Reinheit des fertigen Produktes stiegen, mußte man auch auf gutes Waschen schon dieser Rohkrystalle sehen. Da es sich bei diesen Krystallen hauptsächlich um Entfernung des beigemengten braunen Schlammes handelte, der in den unteren Schichten des Drainers immer wieder zurückblieb, so stellte man im Februar 1881 eine Centrifuge mit Handbetrieb auf, um die ersten Rohkrystalle zu waschen. Der Durchmesser derselben betrug 67 cm. Man nahm zu jeder Füllung 2 Eimer voll Krystalle oder etwa 24 Liter und gebrauchte 3 bis 6 Eimer Wasser, um das Waschwasser bis auf 6° Tw. herabzubringen.

Die Rohkrystalle wurden dadurch sehr schön weiß.

Auch die schmutzigen Mutterlaugenkrystalle wurden auf diese Weise gewaschen und ergaben ein Produkt von dem Ansehen der früheren ersten Rohkrystalle, so daß man dieselben mitunter sofort den letzteren zufügen konnte. Nur die schmutzigeren Portionen verblieben zur Einkochung mit Wasser.

Mutterlaugen-Chlorentwickler. Der Mutterlaugen-Chlorentwickler, seit 1878 in Betrieb, hatte die Größe und Einrichtung eines Weldon'schen Chlorentwicklers. Der erste Versuchsentwickler war im Innern 2,08 m lang, 1,65 m breit und 1,78 m tief. Nachdem sich derselbe bewährt hatte, wurde 1879 ein neuer großer Entwickler mit achteckigem Grundriß aufgestellt. Der innere Abstand je zweier gegenüberliegender Wände betrug ca. 3 m, die innere Höhe ebenfalls ca. 3 m. Der Gang der Arbeit mit einem solchen Entwickler war folgender:

Man füllte denselben zunächst bis zu einer gewissen Höhe mit roher Salzsäure von 26 bis 28° Tw. an. Diese Höhe variierte von $^1/_{10}$ bis $^1/_7$ der Höhe des Entwicklerraumes je nach der Stärke der zur Verwendung kommenden Mutterlauge. Dann fing man an, die Mutterlauge langsam einfließen zu lassen, indem man gleichzeitig die entstehende Mischung durch direkten Dampf kräftig aufrührte. Unterließ man es, den Dampf sofort zuzulassen, so wurde der Deckel des Entwicklers durch das später plötzlich und in großer Menge erzeugte Chlorgas in die Luft geschleudert oder wenigstens der Mannlochdeckel gehoben, so daß Lebensgefahr für die in der Nähe befindlichen Menschen entstand. Das Einlaufen der Mutterlauge geschah durch ein U-förmiges

Trichterrohr, um bei geringem Überdruck im Innern kein Chlorgas entweichen zu lassen.

Man fuhr fort, Mutterlauge einlaufen zu lassen und zu dämpfen, bis der Entwickler zu $^5/_6$ oder $^7/_8$ voll war, sperrte dann die Mutterlauge ab und beendigte das Abtreiben des Chlors mit Dampf. Der richtige Zeitpunkt für das Einstellen des Zuflusses der Mutterlauge wurde gegen Ende durch häufige Proben ermittelt: Die Entwicklerlauge sollte immer noch schwach sauer bleiben; ein Muster der Flüssigkeit in eine kleine Grube von Kalksteinpulver gegossen, sollte noch Aufbrausen veranlassen. Denn jeder Überschufs an Mutterlauge, nach vollständiger Zerstörung der Säure, war einfach verloren.

Wenn alles Chlor ausgetrieben war, was man schon an dem Heifswerden der Chlorleitung bis in die Nähe der Oktagons beurteilen konnte, liefs man den Inhalt des Entwicklers in den Abzugskanal abfliefsen.

Während ein Weldon-Entwickler in $4^1/_2$ Stunden abgetrieben wurde, dauerte die Operation eines Mutterlaugen-Chlorentwicklers 24 bis 30 Stunden. Das Chlorgas wurde zur Absorption nach zweien der älteren gufseisernen Oktagons, welche die Bezeichnung No. 6 und 7 führten (Fig. 6 S. 15) geleitet, derart, dafs diese beiden Mutterlaugen-Oktagons immer abwechselnd das erste Gas erhielten, während das nicht absorbierte Gas in die Weldon-Oktagons übertrat und sich dort an geeigneter Stelle mit dem Weldon-Gase vermischte, welches auch schon durch ein oder zwei Oktagons gegangen war.

Bei dem neueren grofsen Entwickler wurde der innere Raum absichtlich nicht völlig ausgenutzt, um bei etwaigen Unregelmäfsigkeiten in der Chlorentwickelung einen möglichst grofsen Gasraum zu haben, der die Ungleichheiten sowohl am Entwickler selbst, als auch an den Oktagons weniger fühlbar machte.

Zwei Mutterlaugen-Entwickler hätten genügend sein sollen, um Ein Oktagon zu sättigen. Gewöhnlich reichten sie aber nicht ganz aus. In jeder Woche sättigte man 2 Mutterlaugen-Oktagons (No. 6 und 7) und hatte dazu den Mutterlaugenentwickler 4 bis 5mal abzutreiben.

Hiermit ist die Beschreibung der Apparate und des Ganges der Arbeit in diesem Teile der Fabrik beendet, welchen man kurz als Oktagon-Haus bezeichnete. Die Reinigung der Roh-

krystalle durch Umkrystallisieren, das Trocknen, Mahlen und Verpacken des reinen Kaliumchlorats geschah in einem anderen Teile der Fabrik, den man das **Chlorathaus** oder **Krystallhaus** nannte. Hier kam nur wenig Kalk- oder Kohlenstaub hin, vor dem man das fertige, trockene Produkt besonders sorgfältig zu hüten hatte.

Krystallhaus.

Das **Chlorathaus** war ganz aus Stein und Eisen erbaut. Das Dachgebinde war aus Eisen und mit Schiefer gedeckt. Auch alle Thüren waren aus Eisen. Man war zu dieser Vorsicht genötigt durch die Feuersgefahr, die jeder mit feinem Chloratstaube bedeckte oder mit Chloratlösung getränkte und dann getrocknete Holzkörper darbot. Denn ganz konnte man das Holz doch nicht umgehen. Ferner konnten an der Mühle und dem Siebe, deren Maschinenteile Schmieröl gebrauchten, jeden Augenblick Detonationen entstehen, die dann alles in der Nähe befindliche Holz in Flammen setzten. Aber man konnte den Brand wenigstens auf den kleinsten Raum beschränken. Das Chlorathaus war durch eine Scheidewand bis zum Dache mit eiserner Thüre in 2 Räume abgeteilt: der Trockenraum war etwa 11 m lang und 7,5 m breit; der Krystallisierraum war ziemlich ebenso grofs und mufste so kühl als möglich gehalten werden. Zu dem Zwecke waren die gegenüberliegenden Längswände in ihren oberen Teilen durchbrochen gemauert:

Der Fufsboden des ganzen Gebäudes war mit Steinfliesen von 61 cm im Quadrat belegt. Dies Hauptgebäude hatte noch verschiedene Anbauten für weniger feuergefährliche Verrichtungen und einen kleinen feuersicheren Ausbau für eine zweite Chloratmühle.

Quantität der Rohkrystalle.

Man rechnete, dafs man im Oktagonhause für je 3 Gew.-Tl. angewendeten Chlorkaliums 4 Gew.-Tl. abgetropfte Rohkrystalle erhielt. Da man nun gewöhnlich 450 kg Chlorkalium zu einer Einkochung nahm, so erhielt man etwa 600 kg Rohkrystalle; nur die Mutterlaugenkrystalleinkochungen ergaben meistens eine gröfsere Ernte.

Die Rohkrystalle wurden in Quantitäten von 300 bis 700 kg in Handwagen nach dem Krystallhause zum Auflösen geschafft. Die Handwagen bestanden aus hölzernen Kasten von ca. 2 m Länge, 1 m Breite und 1 m Tiefe, die auf 2 Rädern standen.

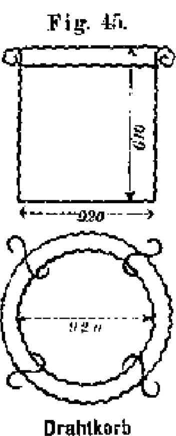
Zum Auflösen nahm man im gewöhnlichen Gange der Arbeit stets 610 kg Rohkrystalle. Enthielt der Handwagen mehr, so wurde der Überschufs aufbewahrt, um die in einem anderen Falle mangelnde Gewichtsmenge bis auf 610 kg zu ergänzen.

Auflösungsgefäfs.

Das Auflösungsgefäfs ist auf Tafel III dargestellt und zwar in Fig. 43 im Grundrifs und Vertikalschnitt nach *AB*, und in Fig. 44 in Stirn- und Seitenansicht. Es bestand aus einem hölzernen Rahmen mit Bretterwänden, war mit Bleiblech von 5 mm Stärke ausgekleidet und trug im Innern eine Dampfschlange aus 60 bis 64 mm starkem Bleirohr. Das Gefäfs selbst hatte 2 Abflufsöffnungen: eine seitliche für die fertige Lösung und eine am tiefsten Punkte zum gänzlichen Ausreinigen. Es waren 2 solcher Auflöser vorhanden.

Als Lösungsmittel für die 610 kg Rohkrystalle nahm man die Mutterlauge einer früheren Auflösung, nachdem man dieselbe mit Wasser bis auf 10° Tw. verdünnt hatte. Diese Verdünnung wurde im Auflöser selbst vorgenommen, so dafs derselbe bis nahe zur oberen Windung der Dampfschlange gefüllt war. Alsdann liefs man Dampf cirkulieren und trug die Rohkrystalle nach und nach ein: An zwei querübergelegten Latten hängte man einen Drahtkorb, Fig. 45, in die Flüssigkeit hinein zur Aufnahme der Rohkrystalle und hielt denselben gefüllt, bis die ganze Menge aufgelöst war. Alsdann entfernte man den Korb und liefs die heifse Flüssigkeit klären, während immer noch Dampf durch die Schlange ging, bis die Lösung eine Stärke von 24° Tw. zeigte. Dann stellte man den Dampf ab und liefs weiter klären, bis die Lösung vollkommen farblos geworden war. Während die Operation des Auflösens 3 bis 4 Stunden in Anspruch nahm, dauerte das Klären allein 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Um das Klären zu beschleunigen, fügte man in einigen Fabriken zu jeder Auflösung 100 — 200 g Soda zu*).

Fig. 45.



Drahtkorb mit Haken.

Man liefs dann die klare, noch heifse Lösung durch Gummischläuche in die Krystallisiergefäfse abfliefsen.

Gewöhnlich machte man pro Tag eine Auflösung, oder auch drei in 2 Tagen, also pro Woche 9 Auflösungen.

---

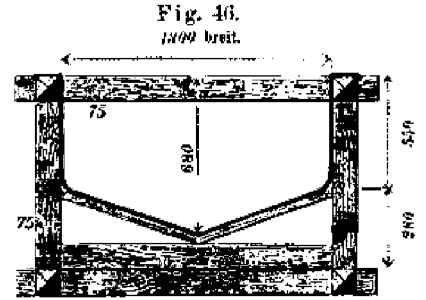
*) Lunge. Sodaindustrie. III p. 302.

Der feine rothbraune Bodensatz, welcher in den Auflösern zurückblieb, wurde so oft ausgereinigt, als es die übrige Arbeit irgend gestattete, sicher aber nach jeder dritten Auflösung.

Krystallisiergefäſse.

Die Krystallisiergefäſse waren hölzerne Kasten, Fig. 46, mit Bleiblech ausgeschlagen und ohne Abfluſs. Die Dimensionen wechselten etwas. Sie waren meistens 1,93 m im Innern lang, 1,30 m bis 1,32 m breit und 68 bis 72 cm tief. Im Jahre 1880 waren 24 solcher Kasten vorhanden, die in 12 Gruppen von je 2 Kasten aufgestellt waren. Ein Auflöser füllte immer 2 Kasten an, daher wurden dieselben paarweise behandelt. Später stellte man noch einige Krystallisierkasten mehr auf von derselben Gröſse. Bevor die klare Chloratlösung einlief, stellte man, um den Krystallen eine gröſsere Oberfläche zum Ansetzen zu bieten, eine Anzahl Holzstäbe von 1,4 m Länge, 6 cm Breite und 2 cm Dicke schräg hinein. Dieselben waren so mit Chlorat durchtränkt, daſs sie nicht mehr in der Flüssigkeit schwammen. Sowie die Lösung eingelaufen war, wurden die Kasten mit aufgelegten Holzdeckeln zuerst locker, später dicht verschlossen, um sie vor Staub zu hüten. In diesem Zustande lieſs man die Kasten 7 bis 10 Tage zur Krystallisation stehen. Während dieser Zeit schieden sich die Krystalle von chlorsaurem Kali in reinem und farblos durchsichtigem Zustande aus, meistens in Form von Blättern, doch kamen auch Zwillinge mit einspringenden Winkeln vor, die nach den drei Richtungen ziemlich gleich stark ausgebildet waren. Einer der gröſsten beobachteten Krystalle ist in Fig. 47 in natürlicher Gröſse dargestellt. Eine auffallende Erscheinung war, daſs man mitunter Krystalle fand, die, sonst farblos wie die übrigen, unter gewissem Winkel im reflektierten Lichte betrachtet, eine prachtvoll metallisch grüne, rote oder blaue Färbung zeigten. Die Färbung verschwand, wenn man den betreffenden Krystall in seiner eigenen Ebene um 90° drehte. Diejenigen Krystalle, welche blaues Licht reflektierten, lieſsen in gewisser Stellung gelbes Licht durchgehen.

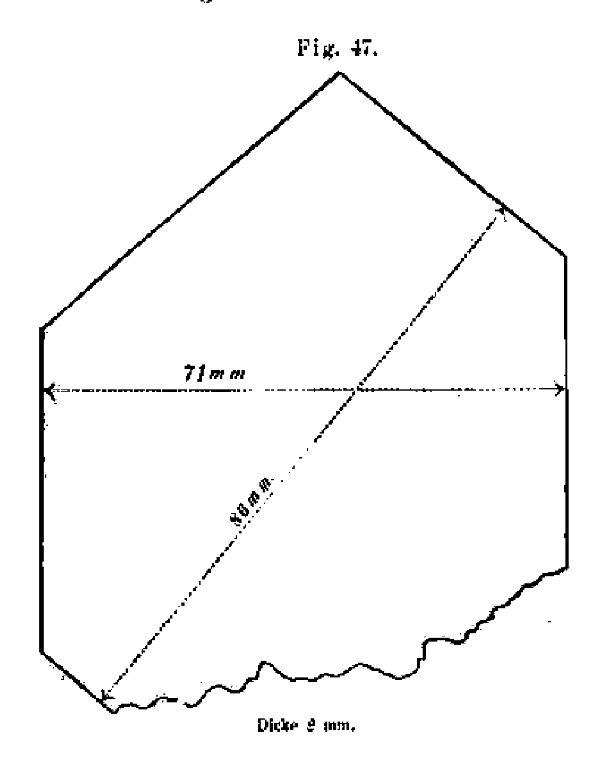
Fig. 46.



Krystallisiergefäſs ohne Abfluſs.
Länge = 1930.

Schon im Jahre 1864 berichtete Stolba[1]) über sehr große Krystalle von chlorsaurem Kali aus der Union Chem. Co. in St. Helens, welche bis 20 cm lang und breit und 2 mm dick wurden. Man ließ dort die warme Chloratlösung in großen Bleipfannen sehr langsam — über einige Wochen hin — abkühlen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das prachtvolle Farbenspiel mancher Krystallindividuen nur bei Krystallen auftritt, welche aus sehr reinen und klaren Lösungen sich abscheiden. Auch die Spaltungs-

Fig. 47.



Dicke 2 mm.

flächen dieser schief rhombisch krystallisierenden und parallel der Endfläche vollkommen teilbaren, ziemlich gleichseitig ausgebildeten sechsseitigen Tafeln zeigen die Farbenerscheinung gleich schön[2]).

Wenn eine Gruppe von Kasten entleert werden sollte, so heberte man die Mutterlauge ab, um sie entweder in einen Auflöser oder in die Einkochpfanne zu pumpen. Die Krystalle streifte

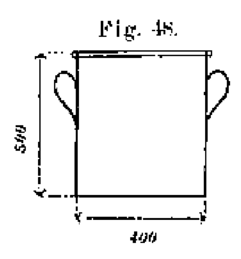
---

[1]) Dinglers Journ. 174 p. 462.

[2]) Vergl. Journ. für praktische Chemie 1864, 93 p. 117.

man während der Zeit von den Holzlatten ab und häufte sie an einem Ende des Kastens auf. War die Mutterlauge nahezu abgezogen, so begoſs man fleiſsig den Krystallhaufen mit Mutterlauge, um den feinen rötlichen Bodensatz mechanisch auszuspülen, der sich trotz aller Vorsicht zwischen den Krystallen befand. Der letzte Rest der Mutterlauge muſste ausgeschöpft werden. Darauf wurden die Krystalle im Kasten selbst mit etwas reinem Wasser gewaschen, welches auch noch ausgeschöpft wurde, und kamen dann zum eigentlichen Auswaschen in die Drainer. Zum Hinübertragen dienten Gefäſse aus Weiſsblech, Fig. 48.

Fig. 48.



Auflösungslauge.

Für die weitere Behandlung der Mutterlauge war ihre Stärke maſsgebend. Die Rohkrystalle vom Oktagonhaus enthielten 78 bis 82% Kaliumchlorat und 3 bis 4% Chlorcalcium, welches in der Mutterlauge zurückblieb und sich darin anreicherte. Solange die Mutterlauge weniger als 16° Tw. anzeigte, wurde sie in einen Auflöser gepumpt, dort mit Wasser auf 10° Tw. gebracht, und zum Auflösen einer neuen Quantität von 610 kg Rohkrystallen benutzt. Hatte sie aber mehr als 16° Tw., so wurde sie zum weiteren Eindampfen in eine Pfanne gepumpt, welche neben dem Chlorathause aufgestellt war und dieselben Dimensionen besaſs, wie die Pfannen des Oktagonhauses. Zum Pumpen dieser Mutterlauge benutzte man eine Taucherpumpe, deren Dampfcylinder 12 cm Durchm. und 26 cm Länge hatte. Das Eindampfen wurde nicht sofort begonnen, sondern man wartete damit, bis die Mutterlauge einer zweiten Gruppe auch zu stark geworden war, so daſs man die Mutterlauge von 4 Kasten oder 2 Auflösungen zusammen mit noch älterer Mutterlauge eindampfte und zwar bis zu einer Stärke von 58 bis 64° Tw.

Aber diese Stärke war nicht immer die erstrebte. Wenn man nämlich eine solche Mutterlaugeneinkochung vornahm, ohne ältere, schon einmal eingekochte Mutterlauge zuzufügen, so kochte man nur bis auf 40 bis 50° Tw. ein. Man steigerte diese Stärke allmählich bis zu der angegebenen und würde dieselbe überschreiten, wenn dann nicht Gefahr einträte, daſs mit dem chlorsauren Kali zugleich auch Chlorkalium auskrystallisierte.

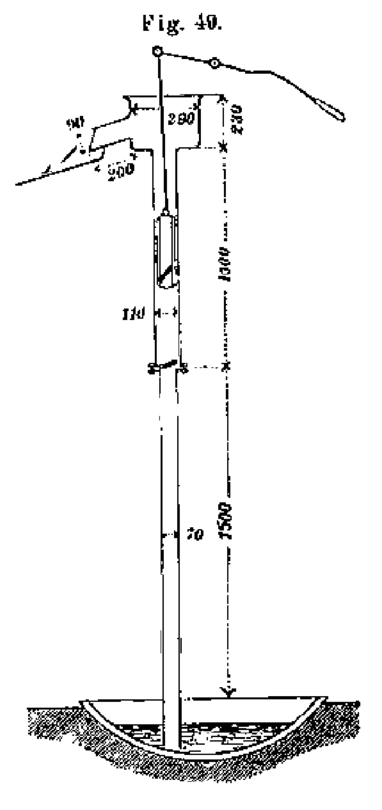
Eingedampfte Mutterlauge.

Nachdem die eingekochte Mutterlauge die erwünschte Stärke erlangt hatte, lieſs man sie in der Pfanne selbst möglichst gut klären, und heberte dann die noch heiſse Lauge ab, um sie in

grofse schmiedeiserne Kühler ablaufen zu lassen. Dies waren grofse, flache Kasten von ähnlichen Dimensionen, wie sie bei den Mutterlaugenkühlern des Oktagonhauses angeführt wurden. Hier waren jedoch nur 2 solcher Kühler vorhanden. Man liefs dieselben 3 bis 4 Wochen zum Krystallisieren stehen.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde die starke Mutterlauge wieder in die Eindampfpfanne zurückgepumpt: Hierzu diente eine Handpumpe, welche in Fig. 49 dargestellt ist. In der Pfanne vermischte man die starke Mutterlauge mit frischer schwacher Mutterlauge von 16° Tw. aus dem Krystallhause, die zum Auflösen nicht mehr taugte, und dampfte die Mischung wieder ein bis zu 58 bis 64° Twaddel.

Fig. 49.



So fuhr man fort, die Mutterlauge immer wieder einzudampfen, bis ein Muster, im Laboratorium untersucht, zeigte, dafs weiteres Eindampfen keinen Nutzen mehr hätte, wenn nämlich diese Mutterlauge der erschöpften Mutterlauge des Oktagonhauses ähnlich geworden war. Dies trat ein, wenn dieselbe bei einer Stärke über 60° Tw. weniger als 30 g Kaliumchlorat im Liter enthielt. Dann liefs man die Mutterlauge einfach in den Abzugskanal weglaufen, da ein Hinüberschaffen nach dem Oktagonhause zu umständlich war. Dies geschah nur einmal in 6 oder 7 Monaten, stellte aber bei einem ungefähren Quantum von 6000 Litern doch immer einen Verlust von ca. 180 kg Kaliumchlorat dar.

Wasser-Auflösung.

Für jeden Posten von Mutterlauge von 16° Tw., der aus dem Krystallhause hinausgeschickt wurde zum Eindampfen, wurde eine Auflösung mit Wasser gemacht. Statt der 610 kg Rohkrystalle der gewöhnlichen Auflösungen nahm man dazu 914 kg Rohkrystalle vom Oktagonhause oder solche gemischt mit Mutter-

laugenkrystallen des Chlorathauses. Eine solche Wasserauflösung wurde auf 22° Tw. eingestellt und nach dem Klären in diejenige Gruppe von 2 Krystallisierkasten fließen gelassen, deren Mutterlauge aus dem Kreislauf ausgeschieden war. Gewöhnlich stellte sich die Notwendigkeit, eine Wasserauflösung zu machen, ein, wenn die Mutterlauge ihren Turnus durch 12 Gruppen von Krystallisierkasten genommen hatte, derart, daß also die Mutterlauge 12mal zum Auflösen benutzt wurde, während die dreizehnte Auflösung mit Wasser bewerkstelligt werden mußte. Es kam aber auch vor, daß eine Wasserauflösung ausgelassen werden konnte, nämlich wenn die Mutterlauge, die an der Reihe war, hinausgeschickt zu werden, noch nicht 16° Tw. erreicht hatte. In solchem Falle konnte es sich ereignen, daß die Mutterlaugen in 2 Gruppen ziemlich gleichzeitig die Grenze von 16° Tw. erreichten, und man hatte dann schnell hintereinander 2 Wasserauflösungen zu machen.

Stärke der Auflösungslauge.

Anfangs der siebziger Jahre, als man noch nicht so hohe Anforderungen an die Reinheit des fertigen Produktes stellte, hielt man die Flüssigkeiten im Krystallhause durchgängig um 2° Tw. höher: Man dampfte die Wasserauflösung bis zu einer Stärke von 22 bis 24° Tw. ein, benutzte die Mutterlauge solange zum Auflösen neuer Mengen von Rohkrystallen, bis ihre Dichtigkeit auf 16 bis 18° Tw. gestiegen war, verdünnte dieselbe bei jeder neuen Auflösung mit Wasser bis auf nur 12° Tw. und ließ die Auflösung mit 26° Tw. in die Krystallisierkasten ablaufen.

Folgende Tabelle zeigt die Arbeit jener Tage:

Datum der Auflösung 1873	Quantität von Rohkrystallen Cwts.	°Twaddel	Nummern der Krystallisierkasten	Datum der Entleerung der Kasten
31. Oktober	18	22	3 und 4	7. November
1. November	12	26	15 „ 16	8. „
3. „	12	26	17 „ 18	10. „
4. „	12	26	11 „ 12	11. „
4. „	12	26	13 „ 14	12. „
5. „	12	26	7 „ 8	12. „
6. „	12	26	9 „ 10	13. „
6. „	12	26	5 „ 6	14. „
7. „	12	26	1 „ 2	14. „

Datum der Auflösung 1873	Quantität von Rohkrystallen Cwts.	°Twaddel	Nummern der Krystallisierkasten	Datum der Entleerung der Kasten
7. November	12	26	3 und 4	15. November
8. „	18	22	15 „ 16	17. „
10. „	12	26	17 „ 18	18. „
10. „	18	22	19 „ 20	18. „
11. „	12	26	11 „ 12	19. „
12. „	12	26	13 „ 14	20. „
12. „	12	26	7 „ 8	21. „
13. „	12	26	9 „ 10	21. „
14. „	12	26	5 „ 6	22. „
14. „	12	26	1 „ 2	24. „

Anmerkung zur Tabelle: 18 Cwts. = 914 kg; 12 Cwts. = 610 kg. Die Unregelmäfsigkeiten in der Reihenfolge der Kasten wurden dadurch veranlafst, dafs dieselben mitunter zu Reparaturen ausgeschaltet werden mufsten.

Mutterlaugenkrystalle.

Die Mutterlaugenkrystalle wurden zunächst mit der Mutterlauge selbst gewaschen, um den roten Schlamm mechanisch zu entfernen, dann mit etwas Wasser umgeschaufelt und in einen Drainierkasten gebracht, der ebenso eingerichtet war, wie die Drainer für die Rohkrystalle im Oktagonhause. Hier fand das eigentliche Waschen, und zwar sehr sorgfältig statt. Alle Waschwässer wurden in die Eindampfpfanne gepumpt. Man liefs tagelang abtropfen und nahm immer die obersten, reinsten Schichten ins Krystallhaus, um sie mit den Rohkrystallen zusammen aufzulösen. Mitunter machte man auch eine Auflösung von Mutterlaugenkrystallen allein.

Feinkrystalle.

Die reinen Chloratkrystalle wurden früher in spitz zulaufenden leinenen Beuteln gewaschen, die in Rahmen hingen, und die zugleich dazu dienten, das Chlorat nach dem Abtropfen zu den Trockenbetten zu tragen. Seit Mitte der siebziger Jahre verliefs man dies System und stellte Kastendrainer auf mit durchlöchertem Boden und Leinwandauskleidung. Schliefslich ging man 1881 zu dem Drainer über, der auf Tafel III, Fig. 50 im Grundrifs, Seitenansicht und Querschnitt dargestellt ist. Derselbe bestand aus einem mit Bleiblech ausgefütterten Kasten, der im Innern eine auf den punktierten Trägern ruhende filtrierende Schicht besafs. Die letztere bestand aus 2 Teilen: Auf den punktierten Trägern, die in die Bleiauskleidung hineingestellt wurden, und die am Boden Pforten

Drainer.

hatten, damit alle Abteilungen miteinander kommunizierten, ruhte ein grobes Drahttuch, welches stark genug war, um die Last der nassen Krystalle zu tragen, ohne sich durchzubiegen. Auf dem Drahtnetz lag ein Blechsieb aus Kupfer oder Messingblech mit 1,5 bis 2 mm weiten eingestanzten Löchern, auf welches die zu waschenden Krystalle geschüttet wurden. Der Raum unter dem Filterboden hatte zwei Ausflußöffnungen: eine für den natürlichen Abfluß des Waschwassers, und eine, um die Verbindung mit einer Luftpumpe herzustellen. Diese Drainer bewährten sich ausgezeichnet; namentlich fielen hierbei die häufigen Reparaturen fort, welche das Zeugfilter erforderte. Es waren 2 solcher Drainer vorhanden. Nachdem die Krystalle hineingethan waren, wurden sie mit reinem, kalten Wasserleitungswasser übergossen, der Menge nach etwa mit ihrem eigenen Volumen. Das Wasser wurde zu diesem Zwecke in einem Behälter in einer Höhenlage über den Auflösern stets vorrätig gehalten. Der Behälter mußte jeden Monat einmal gereinigt werden, weil sonst das Wasser trübe wurde.

Man ließ das Waschwasser aus dem Drainer an der tiefsten Stelle frei abfließen in eine davor eingesenkte Schale, von wo aus dasselbe durch einen hineingetauchten Gummischlauch nach einem Auflöser gepumpt wurde. Wenn das Waschwasser abgelaufen war, schloß man diesen Ausfluß ab und verband den anderen mit dem Exhaustor, um Luft durch die Krystallmasse zu saugen und dieselbe dadurch schneller abtropfen zu lassen.

Musterziehung. Um zu untersuchen, ob die Krystalle genügend gewaschen waren, zog man von wenigstens 2 Plätzen nahe dem Boden ein Muster. Dasselbe durfte, im Laboratorium getrocknet, früher höchstens 0,05 bis 0,06 % Chlorcalcium, seit Mai 1876 aber höchstens nur 0,04 % enthalten. Ergab die Probe einen höheren Gehalt von Chlorcalcium, so mußten die Krystalle noch einmal gewaschen werden. Wenn in einem solchen Falle schon viel Wasser zum Waschen angewendet worden war, so hob man die oberen Lagen ab, brachte dieselben nach den Trockenbetten und wusch nur die unteren Lagen noch einmal.

Das Transportieren der fertig gewaschenen, reinen Krystalle nach den Trockenbetten geschah in denselben Henkelgefäßen aus Weißblech, Fig. 48, Seite 48, die schon früher erwähnt wurden.

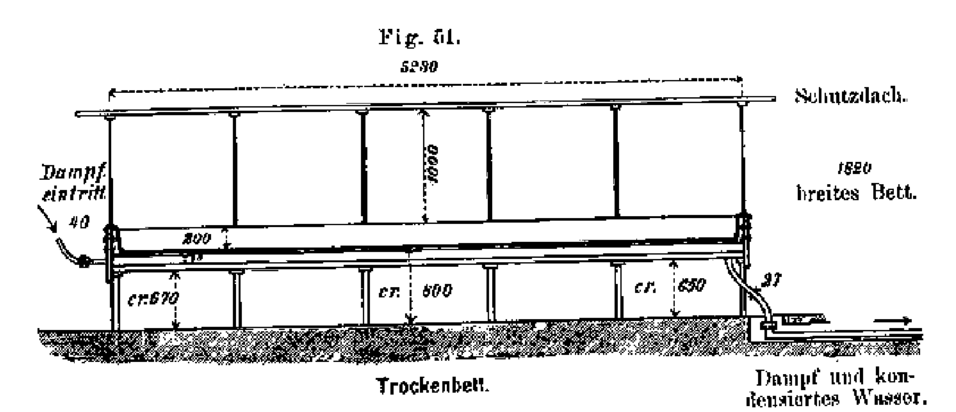
Im Februar und März 1881 wurden Versuche gemacht, die reinen Krystalle statt in den beschriebenen Drainern in einer Centrifuge zu waschen, welche im Oktagonhause so gute Resultate geliefert hatte. Aber hier im Krystallhause stellte sich die An-

wendung derselben als unvorteilhaft heraus, weil man viel mehr Waschwasser brauchte, um die Krystalle bis zu demselben Grade der Reinheit zu waschen, als in den Drainern. Man blieb daher bei diesen.

Trockenbetten.

Die Trockenbetten, Fig. 51, bestanden aus flachen Kästen von 5,28 m Länge, 1,82 m Breite und nur 8 cm Höhe, welche aus Eisenblechen luftdicht zusammengenietet waren. Jeder derselben ruhte auf einer Unterlage von Brettern, die ihrerseits durch 6 Winkeleisen und 12 Füfse gestützt wurde. Der Kasten wurde durch Wasserdampf erhitzt. Das Dampfeintrittsrohr hatte 40, das Austrittsrohr 27 mm Durchmesser. Die Aufstellung hatte eine Neigung von etwa 2 cm, um das kondensierte Wasser abfliefsen zu lassen. Die Seitenwände des Dampfkastens ragten

Fig. 51.



Trockenbett.

20 cm hoch empor und bildeten ein flaches Becken, welches mit Bleiblech von 7 Pfund pro Quadratfuſs englisch ausgeschlagen war. Hierher wurden die Chloratkrystalle geschüttet und ausgebreitet. Zum Schutze gegen Staub und etwaigen Schmutz, der von dem eisernen Dachgebinde herabfallen könnte, trug jedes Trockenbett ein flaches Dach aus Zinkblech, welches in 1 m Höhe durch 12 Träger aus Winkeleisen gehalten wurde. Es waren 3 solcher Darren vorhanden, welche im Trockenhause nebeneinander aufgestellt waren, so daſs 2 Gänge von etwa 1 m Breite freiblieben.

In der Fabrik von Kurtz in St. Helens benutzte man Trockenbetten aus Holz, die mit Bleiblech ausgeschlagen waren.

Sobald die feuchten Krystalle aus den Drainern auf die Darren geschüttet waren, wurden sie mit hölzernen Rechen ausge-

breitet, so daſs sie eine Schicht von 8 bis 9 cm Dicke bildeten. Jedes Bett konnte in dieser Weise 250 bis 300 g Chloratkrystalle aufnehmen. Das Trocknen einer solchen Beschickung dauerte ca. 24 Stunden. Daher waren die 3 Darren ausreichend für eine Produktion bis zu 5 Tons pro Woche.

Während des Trocknens muſsten die Krystalle häufig gewendet werden; ferner muſste man suchen, die Bildung von Krusten auf dem Bleiboden möglichst zu verhindern. Die Krusten verursachten einen doppelten Nachteil: einmal verhinderten sie die Transmission der Wärme von dem geheizten Boden und verzögerten dadurch das Trocknen der Krystalle, und dann übten sie eine dehnende Wirkung auf die Bleiauskleidung aus, indem die Feuchtigkeit aus den Krystallen, die ja eine Lösung von Chlorat und Chlorcalcium war, hineinzog, in den heiſseren Schichten in den feinsten Poren auskrystallisierte und dadurch die Kruste selbst ausdehnte. Dadurch erhielt der Bleiboden unregelmäſsige Wulste und aufgetriebene Falten, die beim Umrühren der Krystalle hinderlich waren, sich leicht durchstieſsen und dadurch die eiserne Decke des Dampfbades der Wirkung des Chlorats aussetzten.

Das Umwenden der Krystalle geschah mit hölzernen Spaten, mit denen man schon vorhandene Krusten schwer entfernen konnte. Dazu muſste man, wenn das Bett leer war, eiserne Werkzeuge nehmen. Die abgekratzten Krusten wurden mit den Rohkrystallen wieder aufgelöst. Die Bleiauskleidung muſste nach mehreren Monaten erneuert werden.

Von den Trockenbetten wurden zwei Muster gezogen: eines bald nach dem Ausbreiten, um eine Kontrollprobe auf den Chlorcalciumgehalt zu machen: überschritt derselbe die Maximalgrenze, so wurden die Krystalle in den Drainer zurückgebracht und nochmals gewaschen; — und eines, wenn die Krystalle trocken zu sein schienen, um ihren Feuchtigkeitsgehalt zu prüfen. Derselbe durfte nicht mehr als 0,25 % betragen. Wurde ein gröſserer Wassergehalt gefunden, so muſste das Trocknen noch fortgesetzt werden.

Sieben der Krystalle.

Die trockenen Chloratkrystalle wurden durch ein grobes Handsieb in zwei Sorten geschieden. Je nach dem Bedarf nahm man dazu eine Maschenweite von 5 oder 10 mm. Die groſsen Krystalle wurden sofort verpackt und zwar meistens in Fässern, Fig. 52, zu je 1 Cwt. netto; selten wurden Fässer zu 5 Cwts., Fig. 53, verlangt. Die kleineren Krystalle wurden gemahlen.

Chloratmühle.

Das Mahlen geschah zwischen zwei Mühlsteinen von sehr hellem, französischem Granit, Tafel IV, Fig. 54, von denen der untere festlag und nur der obere sich drehte. Die zum Betriebe nötige Dampfmaschine hatte einen Dampfcylinder von 21 cm Durchmesser und 43 cm Länge. Die Winkelübertragung durch 2 konische Zahnräder befand sich in dem Gehäuse unterhalb des Mahlganges. Der obere Stein trug an seiner Peripherie 2 Dorne, welche das gemahlene Chlorat herumfegten und in den Auswurftrichter fallen ließen.

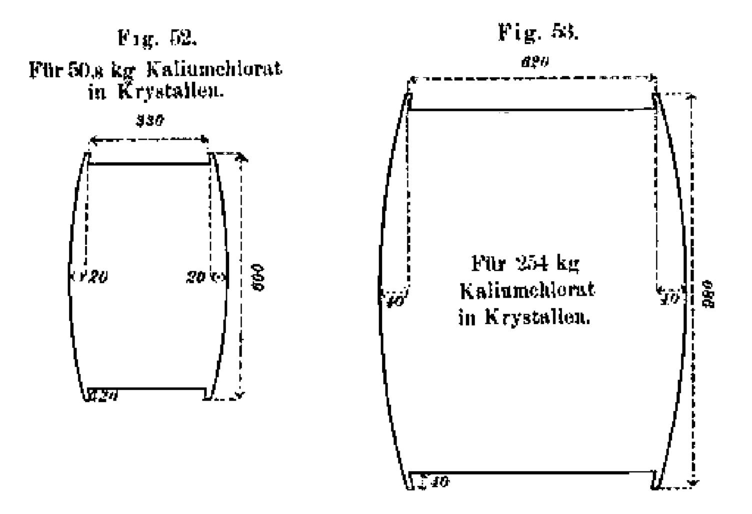


Fig. 52. Für 50,8 kg Kaliumchlorat in Krystallen.

Fig. 53. Für 254 kg Kaliumchlorat in Krystallen.

Das Chlorat wurde durch den Trichter eingeführt, der in einem Rahmen über dem Schüttelboden hing. Beide waren aus Holz. Der Schüttelboden hing an 4 Lederriemen, von denen 2 am Trichter und 2 am eisernen Rahmen befestigt waren, der auch den Trichter trug. Dadurch, daſs man einen der beiden letzteren Riemen mehr anzog als den anderen, wurde die eine Seitenwand des Schüttelbodens gegen den auf der rotierenden Achse des Mühlsteines befestigten Schüttler, Tafel IV, Fig. 55, gedrückt und dadurch hin- und hergerüttelt. Die Erschütterung teilte sich auch in geringerem Grade dem Trichter mit, so daſs die eingeschütteten Krystalle, ohne sich je zu stauen, in die Öffnung des Mahlganges hinabglitten.

Das Loch im oberen Stein hatte 254 mm, das im unteren 191 mm Durchmesser. Der Durchmesser der Steine selbst betrug

864 mm. Der untere Mühlstein ruhte in einem gufseisernen Gehäuse von 902 mm innerem Durchmesser. Der obere, rotierende Stein war mit einer schmiedeisernen Hülle von 933 mm innerem Durchmesser umgeben. Das gemahlene Chlorat fiel in einen geschlossen gehaltenen Kasten.

Es waren 2 solcher Mühlen vorhanden, welche abwechselnd arbeiteten, damit die Steine niemals zu heifs würden und Zeit hätten, abzukühlen. Man liefs eine Mühle nicht gern länger als 2 bis 3 Stunden ununterbrochen gehen; und selbst dabei hielt man von Zeit zu Zeit auf einige Minuten inne. Bei so grofser Vorsicht kamen Explosionen in der Mühle auch nur sehr selten vor. Es brannten dann die Holzklötze fort, welche an verschiedenen Stellen des unteren Mühlsteines eingesetzt waren.

Um eine zu grofse Erhitzung der Mühlsteine zu vermeiden, wurde der obere so eingestellt, dafs das einmal gemahlene Chlorat noch nicht ganz fein genug war, um sofort verpackt zu werden. Sondern man siebte das Feine aus und schickte das Grobe nochmals durch die Mühle.

Chloratsieb. Das Chloratsieb ist auf Tafel IV dargestellt. Fig. 56 ist die Seitenansicht, Fig. 57 die Ansicht von oben, und Fig. 58 die Ansicht eines Querschnittes vom Auge aus gesehen. Es bestand aus einem hölzernen Kasten, welcher mit 3 bis 4 cm Neigung auf 3 Stützpunkten ruhte. Am oberen Ende hing das Sieb mit einem Ringe auf einem kurzen aufrechten Dorn, der, selbst beweglich, mittels eines horizontalen Bolzens in einem eichenen Pfahl befestigt war. Die beiden anderen Stützpunkte wurden am unteren Ende durch 2 Friktionsrollen gebildet, von denen in Fig. 59 eine in gröfserem Mafsstabe skizziert ist. Der Kasten enthielt 2 Fächer, von denen das obere um 20 cm über das untere hinausragte. Beide Fächer waren durch Rahmenwerk und das eigentliche Sieb voneinander geschieden, welches eine Länge von ca. 1,28 m und eine Breite von ca. 54 cm besafs. Dasselbe bestand aus Messingdraht und hatte 30 Drähte pro 1 cm. Dieses Drahtsieb war auf einen Rahmen gespannt und durch Stellklammern derart befestigt, dafs man es leicht herausnehmen konnte. Es mufste häufig untersucht werden, ob es keine Löcher oder Risse bekommen hätte. Das obere Fach war durch einsetzbare Holzdeckel mit Stellklammern geschlossen. Das zu siebende Chloratmehl wurde durch einen Holztrichter, welcher, auf 2 Zapfen ruhend, hin und her schaukeln konnte, in die obere Kammer eingeführt. Die Verbindung zwischen Trichter und Siebkasten war durch Leder herge-

stellt. Am unteren Ende trug der Siebkasten eine schmiedeeiserne Leiste, welche den Kasten fest einklammerte, unten an der Seite einen 3 cm starken Zapfen, der durch einen 52 cm langen und 5 cm dicken Schüttelarm mit einer Kurbel von 55 mm Excentrizität in Verbindung stand. Das horizontale Schwungrad machte etwa 80 Umdrehungen per Minute. Um ein zu starkes Hochfliegen des Siebkastens während des Schüttelns zu verhindern, war derselbe an beiden Seiten durch starke, breite Lederriemen an dem Gestell befestigt, welches die Friktionsrollen trug. Aber trotzdem war es nicht ganz zu vermeiden, daſs der Siebkasten sich bei jeder hin- und hergehenden Bewegung etwas von den Rollen abhob und dann wieder niederfiel. Um aber diese Schläge wenigstens abzuschwächen, war der Kasten mit einem dicken Lederstreifen versehen, welcher die Bahn der Friktionsrollen bedeckte. Trotzdem erhitzten sich dieselben zuweilen so stark, daſs das mit Chloratstaub imprägnierte Schmieröl detonierte.

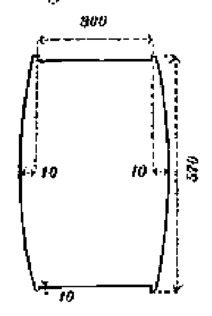
In der Liverpooler Fabrik von James Muspratt & Sons war das Chloratsieb ziemlich steil aufgestellt und hatte eine sehr viel gröſsere Amplitude. Aber die hier beschriebene Einrichtung des Chloratsiebes erfüllt sehr gut ihren Zweck, erfordert wenig Kraft und verursacht geringe Abnutzung.

Das durchgesiebte Chloratmehl fiel durch einen Lederschlauch in einen Kasten, von dem aus es verpackt wurde. Das gröbere Mehl, welches auf dem Sieb zurückblieb, gelangte ebenfalls durch einen Lederschlauch in einen Kasten, von dem es wieder in die Mühle geschickt wurde. Die beiden Lederschläuche waren sowohl am Siebkasten als auch an dem davorstehenden Kasten angenagelt, und so lang, daſs sie der Bewegung des Siebkastens folgen konnten, ohne an ihren Befestigungen zu zerren.

Das von der Mühle gelieferte Chloratmehl wurde nicht sofort gesiebt, sondern erst noch auf einem besonderen kleinen Trockenbett nochmals getrocknet. Man benutzte dazu auch ein groſses Trockenbett, wenn ein solches gerade frei war. Die kleine Menge Flüssigkeit, welche in den Krystallen eingeschlossen war und beim Mahlen sich dem Pulver mitteilte, war genügend, um die feinen Maschen des Chloratsiebes zu verstopfen und dadurch das Sieben zu verzögern. Der Siebkasten muſste dann geöffnet werden, um das Drahttuch mit einer Bürste zu reinigen. Wenn man aber das gemahlene Chlorat nochmals trocknete und noch warm in das Sieb brachte, so konnte man in kürzerer Zeit sehr viel mehr leisten.

Verpackung. Dagegen durfte man das warme gesiebte Chloratmehl nicht sofort in Fässer verpacken, sondern mufste es erst abkühlen lassen. Heifs verpacktes Chloratmehl backte in den Fässern zu einem festen Klumpen zusammen, der bei seiner späteren Verwendung lästig war. Daher schüttete man das feine Chloratmehl auf eine Bleiplatte zum Kühlen und packte es nur in dem Mafse, als es kalt wurde, in mit blauem Papier ausgefütterte Fässer von je 1 Cwt., deren Dimensionen in Fig. 60 angegeben sind.

Fig. 60.
Für 50,8 kg Kaliumchlorat, gemahlen.



Bedienung. Zur Bedienung des ganzen Chloratprozesses war 1874 folgendes Personal vorhanden:

1 Aufseher im Oktagonhause mit Kontraktverhältnis,
1 Mann für die Oktagons bei Tage . . . . . . 5 Mark,
1 Mann für die Oktagons bei Nacht . . . . . . 5 „
2 Mann an den Eindampfpfannen, Pumpen etc. à 4 „
1 Mann für die Hurter-Deacon-Oktagons . . . . 5 „
1 Vorarbeiter im Chlorathause . . . . 5 „
2 Mann . . . . à 4 „

Im Chlorathause wurde nur bei Tage gearbeitet.

Im Jahre 1881 war die Bedienung vereinfacht namentlich durch die Wasserverschlüsse auf den Hurter-Deacon-Oktagons. Aufser dem Aufseher im Oktagonhause mit Kontrakt, welcher nur während des Tages zugegen war, waren dort nur 2 Mann bei Tage und 2 Mann bei Nacht beschäftigt. Der Vorarbeiter erhielt auf jeder Schicht 4,25 Mark und der Gehilfe 3,50 Mark. Diese Leute hatten folgende Arbeiten zu verrichten: Kalk zu löschen, die Oktagons zu beschicken, das Ablaufen der Oktagonlauge und das Pumpen zu besorgen, die Rohkrystalle zu tragen, Chlorkalium zu holen, die Pumpenbehäter, Klärgefäfse und Oktagons zu reinigen, die Eindampfpfanne zu heizen, Kohle herbeizuschaffen, die Mutterlauge zu pumpen und den Mutterlaugenchlorentwickler zu betreiben.

Aufserdem wurde die Chloratfabrik noch mit der Ausgabe für einen Kesselheizer zu 4 Mark pro Schicht belastet.

Im Chlorat- und Krystallhause war ein Vorarbeiter nur bei Tage beschäftigt zu 4,50 Mark pro Schicht, welcher die Mühle und das Sieb zu treiben und außerdem die Trockenbetten, das Packen, die Auflösungen und die Mutterlaugenoperationen zu beaufsichtigen hatte. Derselbe erhielt außerdem eine Prämie von 0,25 Mark für jede 50 kg Chlorat, die über 3000 kg pro Woche gepackt wurden.

Ferner 1 Gehilfe, welcher Mühle und Sieb nicht anrühren durfte, zu 3,50 Mark pro Schicht und einer Prämie von 0,15 Mark pro 50 kg Chlorat über 3000 kg pro Woche.

Endlich 1 Knabe zum Zuschlagen der Fässer zu 2 Mark pro Schicht.

Chemische Durcharbeitung des Prozesses.

Roh-materialien.

Die Rohmaterialien zur Fabrikation von Kaliumchlorat sind außer Wasser und Kohle nur Kalk, Chlorgas und Chlorkalium: — wenigstens so lange es sich bloß um das bisher beschriebene Verfahren handelt.

Zum Beschicken der Oktagons nahm man in der Fabrik der Herren James Muspratt & Sons in Widnes Brunnenwasser oder Kanalwasser oder Wasser aus der Peckshill-Wasserleitung.

Wasser.

Ein Muster des Brunnenwassers, im April 1874 gezogen, nachdem seit einiger Zeit nicht gepumpt worden war, enthielt im Liter:

0,210 g $CaCO^3$
0,280 g $NaCl$
0,100 g $MgSO^4$
Spuren von Fe^2O^3, Na^2CO^3 und organ. Substanz

0,590 g.

Nachdem einige Zeit gepumpt und das Wasser milchig geworden war:

0,224 g $CaCO^3$
0,106 g $NaCl$
0,158 g $MgSO^4$
0,005 g Na^2CO^3
Spuren von Fe^2O^3, organ. Substanz und Schwefel

0,488 g.

Das Wasser aus dem St. Helens-Kanal enthielt in einem Durchschnittsmuster, welches während der Zeit vom 24. November 1877 bis 3. Januar 1878 gezogen worden war, pro 1 Liter:

In Suspension:	0,010 g faulendes Holz u. Humus
	0,022 g Sand u. Thon
	0,015 g Fe^2O^3
	0,002 g Al^2O^3
in Lösung:	0,003 g Al^2O^3
	0,012 g SiO^2
	0,113 g SO^3
	0,005 g CO^2
	0,153 g Cl
	0,091 g CaO
	0,030 g MgO
	0,014 g K^2O
	0,089 g Na^2O
	0,580 g.

Das Wasser war neutral gegen Lakmustinktur, und enthielt weder Sulphide noch Kupfer. Ob Ammoniak zugegen war, wurde nicht ermittelt.

Das Peckshill-Wasser, welches zum Auflösen der Rohkrystalle und zum Waschen der reinen Krystalle benutzt wurde, enthielt in 1 Liter:

Im April 1874:	0,074 g $CaCO^3$
	0,028 g NaCl
	0,012 g $MgSO^4$
	0,110 g.
Im März 1876:	0,027 g NaCl, und nach einer zweiten
Bestimmung:	0,029 g NaCl.

Die angewendete Feuerungskohle aus dem Lancashiredistrikt hinterließ 7 bis 14 % Asche bei vollständiger Verbrennung und variierte 1874—1876 im Preise von 5 bis 10 Mark pro Ton. Kohle.

Ein Muster enthielt:

Feuchtigkeit	= 4,8 %
Gas	= 30,3 -
Fixer Kohlenstoff	= 52,4 -
Schwefel	= 1,8 -
Asche	= 11,4 -
	100,0 %

Die aus den Feuerungen ausgeräumte Asche enthielt noch 10 bis 40 % unverbrannte Kohle.

Von den benutzten Kalksorten sollen hier bloß drei aufgeführt werden, welche folgende Analysen ergaben: Kalk.

Bestandteile	Trowbarrow-Kalk Juni 1875	Silverdale-Kalk Dezember 1877	Buxton-Kalk (Hoffmann's Ring-Ofen) Dezember 1877
Feuchtigkeit . . .	0,555 %	0,176 %	2,808 %
Sand und Thon .	0,080 -	0,260 -	0,383 -
Al^2O^3	0,050 -	0,187 -	0,103 -
Fe^2O^3		0,473 -	0,153 -
Fe O	—	—	—
Fe S	0,148 -	0,201 -	0,013 -
Fe^2S^3	—	0,145 -	0,098 -
Mn^2O^3	0,220 -	0,180 -	0,250 -
Ca^2SiO^4 . . .	nicht bestimmt	4,495 -	1,548 -
$CaSO^4$ u. $CaSO^3$.	0,595 -	0,218 -	0,222 -
$CaCO^3$	3,840 -	2,378 -	1,708 -
Ca O	93,077 - *	90,182 -	91,850 -
Mg O	0,840 -	0,575 -	0,086 -
	100,000 %	99,416 %	99,280 %

Der gebrannte Kalk wechselte im Preise von 9 bis 12 Mark pro Ton. Mit Vorliebe wandte man den Buxton-Kalk an.

Das Pulver von gelöschtem Kalk, wie es in die Oktagons eingetragen wurde, enthielt nach einer Analyse vom Juli 1875:

67,45 % Ca O durch Differenz,
3,29 - $CaCO^3$
27,76 - H^2O (etwa 3,44 % mehr, als der Formel H^2CaO^2 entspricht),
1,50 - Verunreinigungen angenommen.

100,00 %.

Von derartigem Kalkmehl gebrauchte man 700 bis 800 kg zur Beschickung eines Oktagons und erhielt dadurch etwa 6800 Liter Kalkmilch von 15 bis 16° Twaddel.

Chlor.

Das Weldon'sche Chlorgas bot entsprechend den Phasen des Abtreibens eines Entwicklers naturgemäfs sehr grofse Schwan-

*) Durch Differenz.

kungen in seinem Chlorgehalt, von 0 schnell aufsteigend bis zu 70 bis 95 vol. %, und dann wieder langsam abnehmend bis zu Spuren. Aber im Mittel durfte man wohl einen Gehalt von etwa 25 vol. % annehmen.

Dem **Mutterlaugenchlorgas** konnte man denselben Durchschnittsgehalt beimessen. Aber während jenes aufser durch atmosphärische Luft und Wasserdampf noch durch Kohlensäure verunreinigt war, zeitweise bis zu vielleicht 1½ vol. %, war dieses nur durch atmosphärische Luft und Wasserdampf verdünnt.

Das **Hurter-Deacon'sche Chlorgas** enthielt immer zwischen 3 und 11 vol. % Chlor. Der Rest des Gases bestand aus atmosphärischer Luft mit einer gewissen Menge Stickstoff, Wasserdampf und einer Spur Kohlensäure, bis 0,5 vol. % gemischt. Dieser Chlorgehalt war bereits hinreichend, um dem Gase im durchgehenden Lichte eine grüne Farbe zu verleihen. Nach Angaben aus anderen Fabriken konnte der Chlorgehalt bis zu 15 vol. % steigen. Aufserdem konnte das Chlorgas von allen 3 Quellen eine Spur Salzsäure enthalten.

Chlorkalium.

Das verbrauchte **Chlorkalium** stammte fast ausschliefslich aus Stafsfurt und enthielt gewönlich zwischen 90 und 93 % K Cl. Doch wurde auch mitunter Marinesalz verwendet. Aus der grofsen Zahl der vorliegenden Analysen sollen hier nur einige angeführt werden:

Chlorkalium von	Stafsfurt März 1872	Seesalz Januar 1874	512 Sack Stafsfurt April 1874	943 Sack Stafsfurt Juli 1874
Wassergehalt . .	4,25 %	3,00 %	1,28 %	3,000 %
Bituminöse Substanz	—	—	—	0,030 -
Sand und Thon . .	—	—	0,09 %	} 0,184 -
Fe^2O^3	—	—	—	
K Cl	89,28 %	86,72 %	91,72 %	92,080 -
K^2SO^4	—	5,25 -	0,09 -	0,202 -
Na Cl	1,10 %	3,56 -	5,63 -	2,880 -
Na^2SO^4	3,94 -	—	—	—
$Mg Cl^2$	—	—	—	0,204 %
	98,52 %	99,48 %	98,70 %	98,780 %

NB. Ein Sack Chlorkalium wog ungefähr 100 kg.

Chlorkalium	220 Sack Stafsfurt Juli 1874	635 Sack Stafsfurt Oktbr. 1874	Zwei Muster von 635 Sack Stafsfurt I. Oktbr. 1874	Stafsfurt II. Oktbr. 1874
Wassergehalt . .	2,265 %	4,260 %	3,620 %	4,720 %
Bituminöse Substanz	0,042 -	0,060 -	0,040 -	0,080 -
Sand und Thon .	0,084 -	0,170 -	0,144 -	0,160 -
Fe^2O^3	0,040 -			
Al^2O^3	—	0,471 -	—	—
$Al^2S^3O^{12}$	0,100 -	0,207 -	0,100 -	0,127 -
$FeSO^4$	0,021 -	Na^2SO^4 .	0,249 -	0,453 -
K^2SO^4	0,093 -	—	—	—
KCl	93,272 -	93,010 %	92,280 -	90,290 -
$CaCl^2$	0,089 -	0,274 -	0,175 -	0,261 -
$MgCl^2$	0,085 -	0,700 -	0,450 -	0,698 -
$NaCl$	2,599 -	0,584 -	2,411 -	2,815 -
	98,944 %	99,910 %	99,469 %	99,478 %

Chlorkalium	6000 kg Seesalz April 1875	Stafsfurt April 1875	622 Sack Stafsfurt Novbr. 1875	970 Sack Stafsfurt Novbr. 1875
Wassergehalt . .	3,063 %	1,876 %	2,808 %	2,176 %
bituminöse Substanz	—	0,050 -	0,180 -	0,140 -
Sand und Thon .				
Fe^2O^3	0,001 -	0,417 -	0,050 -	0,080 -
Al^2O^3				
$Al^2S^3O^{12}$	0,157 -	0,334 -	—	—
Na^2SO^4	—	—	0,112 -	0,138 -
Na^2SO^3	0,060 -	—	—	—
$Na^2S^2O^3$	0,005 -	—	—	—
K^2SO^4	5,847 -	0,048 -	—	—
KCl	86,475 -	88,586 -	88,744 -	90,098 -
$CaCl^2$	0,050 -	0,427 -	0,193 -	0,128 -
$MgCl^2$	0,012 -	0,246 -	0,174 -	0,120 -
$NaCl$	2,065 -	7,998 -	7,020 -	6,817 -
	99,376 %	99,987 %	99,111 %	99,012 %

Um in diese vielgestaltigen Analysen zum Zwecke der schnelleren Vergleichung mehr Einförmigkeit zu bringen, wurde seit

1876 das Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Natrium nicht mehr bestimmt. Alle vorhandene Schwefelsäure wurde als Natriumsulfat, alles Kalium als Chlorkalium angenommen. Der Überschuſs der gefundenen Chlormenge über die im Chlorkalium angesetzte, wurde als Chlornatrium berechnet.

Chlorkalium	521 Sack Staſsfurt November 1876	700 Sack Staſsfurt Januar 1877	489 Sack Staſsfurt Mai 1877	1045 Sack Staſsfurt Juli 1877	1008 Sack Staſsfurt Septemb. 1877
Wassergehalt .	1,391 %	4,120 %	1,801 %	1,080 %	3,000 %
Unlösliches . .	0,222 -	0,100 -	0,874 -	0,107 -	0,206 -
KCl	89,050 -	92,068 -	91,074 -	92,880 -	92,817 -
Na^2SO^4 . . .	0,262 -	—*	0,754 -	0,411 -	0,092 -
$NaCl$	8,450 -	3,844 -	5,498 -	4,737 -	2,775 -
K^2SO^4 . . .	—	0,100 -*	—	—	—
	99,075 %	100,208 %	100,121 %	99,955 %	99,070 %

Auſser diesen angeführten Rohmaterialien wurden bei dem beschriebenen Verfahren keine weiteren benutzt. Nur konnte man, da das Chlor selbst an Ort und Stelle erzeugt wurde, auf die Salzsäure, aus der es herstammte, als Rohmaterial zurückgreifen, und ebenso auch die Rohmaterialien des Weldon- und des Hurter-Deacon'schen Prozesses: Manganerz, Kalkstein, Kupfer, Thon, Kochsalz und Schwefelsäure und damit in letzter Instanz Schwefelkies, Chilisalpeter und atmosphärische Luft als Rohmaterialien der Chloratfabrikation betrachten.

Um aber den engbegrenzten Rahmen dieser Fabrikation nicht zu überschreiten, soll später, bei der Erörterung der ökonomischen und kommerziellen Seite des Prozesses nur noch die Salzsäure und das Manganerz berücksichtigt werden.

Absorption.

Wenn man Chlor auf Kalkmilch einwirken läſst, so wird dasselbe begierig absorbiert. Läſst man die Flüssigkeit hinreichend verdünnt und vermindert jede Temperaturerhöhung, so findet anerkanntermaſsen folgende Reaktion statt:

$$2\,(H^2\,Ca\,O^2) + 2\,Cl^2 = Ca\,Cl^2 + Ca\,Cl^2\,O^2 + 2\,H^2\,O.$$

*) In diesem Falle muſste eine Ausnahme von der Regel gemacht werden, weil dieselbe offenbar zu einem gar zu falschen Resultat geführt hätte.

Die Kalkmilch, soweit sie an der Reaktion teilnimmt, geht dabei in die sogenannte Bleichflüssigkeit über, welche aufzufassen ist als eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk (Hypochlorit) und Chlorcalcium in dem molekularen Verhältnis von 1 : 1.

Dieselbe Lösung erhält man auch, wenn man Chlorkalk mit kaltem Wasser behandelt, indem sich die charakteristische Chlorkalkverbindung*) einfach umsetzt:

$$2\,(Ca\,O\,Cl^2) = Ca\,Cl^2 + Ca\,Cl^2\,O^2.$$

Wie nun diese Chlorkalklösung häufig eine kleine Menge Chlorat enthält, so haben aufmerksame Fabrikanten von Bleichflüssigkeit, wie z. B. Kuhlmann in Lille, gefunden, daſs sich trotz aller Vorsicht eine Bildung von Chlorat nicht absolut vermeiden läſst. Die Bleichflüssigkeit in der Konzentration, wie sie verlangt wird, enthält immer kleine Mengen bis Spuren von chlorsaurem Kalk. Und das bedeutet einen Chlorverlust, da die letztere Verbindung keine bleichenden Eigenschaften besitzt und daher auch nicht bezahlt wird.

Fährt man mit der Einwirkung des Chlors auf die Bleichflüssigkeit und die noch freie Kalkmilch fort, so nimmt nach und nach aller vorhandene Ätzkalk an der Reaktion teil, indem sich die Menge des Chlorats vergröſsert und die des Hypochlorits verkleinert. Gleichzeitig kann sich die Temperatur bis zum Kochen steigern, wodurch der letzte Rest des Hypochlorits zerstört wird. Aber hierbei findet dann eine sekundäre Reaktion statt, die es in der Fabrikation verbietet, die Temperatur höher als bis 40 oder 50° C. steigen zu lassen.

Chloratbildung.

Die Chloratentstehung wird durch folgende bekannte Formel veranschaulicht:

$$6\,(H^2\,Ca\,O^2) + 6\,Cl^2 = 5\,Ca\,Cl^2 + CaCl^2O^6 + 6\,H^2O.$$

Es wirken also hier dieselben relativen Mengen von Chlor und Ätzkalk auf einander ein, wie bei der Erzeugung der Bleichflüssigkeit, nur erhält man jetzt eine Lösung von Chlorcalcium und Calciumchlorat in dem molekularen Mengenverhältnis von 5 : 1. Dies ist das günstigste Verhältnis, unter dem man Chlorat darstellen kann.

Erfahrungsmäſsig geht eine Lösung von Hypochlorit durch Erwärmen in eine solche von Chlorat über, vollständig allerdings

---

*) Lunge, Sodaindustrie; Odling, Handbuch der Chemie; Hurter, Dingler's Journ. CCXXIII. 77 und 428.

erst durch längeres Kochen. Man kann sich die Umsetzung folgendermaßen vorstellen[1]):

$$3\,CaCl^2O^2 = 2\,CaCl^2 + CaCl^2O^6.$$

Da nun in der Bleichflüssigkeit neben den $3\,CaCl^2O^2$ unvermeidlich $3\,CaCl^2$ enthalten sind, so entsteht die Chloratlösung von $5\,CaCl^2 + CaCl^2O^6$. Aber ganz so einfach ist der Vorgang in Wirklichkeit nicht.

Um die Überführung des Hypochlorits in Chlorat ohne Temperaturerhöhung bloß durch weitere Einwirkung des Chlors zu erklären, hat man[2]) das Anhydrid der unterchlorigen Säure zu Hülfe genommen:

$$CaCl^2O^2 + 4\,Cl = CaCl^2 + 2\,Cl^2O$$
$$CaCl^2O^2 + 4\,Cl^2O = CaCl^2O^6 + 8\,Cl.$$

Ob aber diese Reaktionen wirklich stattfinden, ist nicht festgestellt. Möglich sind dieselben, denn es ereigneten sich mitunter dumpfe Detonationen in den Oktagons, welche die Flüssigkeit aus den Mannlöchern herausschleuderten und daher auf das Vorkommen freier Oxydationsstufen des Chlors schließen ließen.

Auffallend ist jedenfalls der Geruch des Gases, welches aus dem letzten Oktagon und auch aus den Mannlöchern der übrigen, also aus der Flüssigkeit selbst, entweicht. Dasselbe riecht nämlich nicht nach reinem Chlor, sondern mehr nach unterchloriger Säure oder nach anderen Oxydationsstufen des Chlors. Aber auch angenommen, daß dieser Vorgang wirklich stattfände, so würde dasselbe immer nur das Verhältnis von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$ wie 5 : 1 ergeben. Denn verdoppelt man die erste Formel und fügt die unvermeidliche Menge Chlorcalcium hinzu, so hat man:

$$2\,CaCl^2 + 2\,CaCl^2O^2 + 8\,Cl = 4\,CaCl^2 + 4\,Cl^2O,$$

reagiert nun die unterchlorige Säure auf ein neues Molekül Hypo-

[1]) Dr. Hurter giebt bei Gelegenheit einer Untersuchung über Elektrolyse von Chlormagnesium folgende Erklärung für die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat. Für die Säuren allein ist seine Formel:

$$6\,HClO = 2\,HClO^3 + 4\,HCl,$$

wobei sich die freie Salzsäure sofort mit der überschüssig vorhandenen Basis verbindet. Setzt man in dieser Formel aber für die Säuren die betreffenden Kalksalze, so erhält man die alte Formel:

$$3\,CaCl^2O^2 = 2\,CaCl^2 + CaCl^2O^6.$$

(Journal of the Soc. of Chem. Ind. 1887 p. 339; auch Chem. Ind. 1888 p. 28.)

[2]) Lunge, Sodaindustrie III, p. 304.

chlorit, so muſs man auch dessen Begleiter: 1 Mol. $CaCl^2$, hinzunehmen:

$$(CaCl^2 + CaCl^2O^2) + (4\,CaCl^2 + 4\,Cl^2O) = 5\,CaCl^2 + CaCl^2O^6 + 8\,Cl.$$

Sauerstoff-verlust.

Die Untersuchung der gesättigten Chloratrohlauge ergab aber fast stets ein gröſseres Verhältnis. Durchschnittlich enthielt dieselbe 5,5 Mol. $CaCl^2$ auf je 1 Mol. $CaCl^2O^6$. War die Sättigungstemperatur eine hohe gewesen, d. h. über 40° C., so fand man auch die Verhältnisse 6 : 1 und 7 : 1, ja in einem Falle, als durch Nachlässigkeit des Aufsehers die Temperatur der Flüssigkeit in einem Oktagon unter starkem Schaumauswurf aus dem Mannloche, bis nahe zum Kochen gestiegen war, wurde die Proportion 8 : 1 gefunden.

Es muſs also bei der Chloratbildung auf irgend eine Weise Sauerstoff frei werden: entweder durch spontane Zersetzung des anfänglich sich bildenden unterchlorigsauren Kalkes infolge der Erhitzung während der weiteren Einwirkung des Chlors oder durch gegenseitige Reduktion des unterchlorigsauren oder auch chlorsauren Kalkes und des übermangansauren Kalkes, der sich in jeder nahezu gesättigten Chloratlauge vorfindet.

Kohlensäure.

Die kleine Menge Kohlensäure, welche das Weldon'sche Chlorgas mit sich führt, könnte wohl zu einer Sauerstoffbildung, aber zu keiner wesentlichen Änderung der Proportion 5 : 1 Veranlassung geben.

Denn angenommen, die Kohlensäure werde durch den vorhandenen Ätzkalk absorbiert, so kann nach Göpner[1]) folgende Reaktion stattfinden:

$$CaCO^3 + 4\,Cl = CaCl^2 + CO^2 + Cl^2O,$$

oder nach Deacon[2]):

$$CaCO^3 + 4\,Cl + H^2O = CaCl^2 + CO^2 + 2\,HClO,$$

so daſs also freie unterchlorige Säure entsteht, welche sich mit dem vorhandenen freien Ätzkalk zu Hypochlorit verbinden kann. Ferner kann man folgende Reaktion annehmen:

$$CaCl^2O^2 + CO^2 = CaCO^3 + Cl^2O,$$

wobei man links und rechts noch 1 $CaCl^2$ hinzuzudenken hat. Es können nun zwei Fälle eintreten: Das Cl^2O könnte auf Ätzkalk oder auf Hypochlorit einwirken und Hypochlorit resp. Chlorat ergeben, ohne das Verhältnis 5 : 1 zu ändern; — oder das Cl^2O könnte sich zersetzen in Chlor und Sauerstoff, dann würde auf je

---

[1]) Dingl. Journ. CCIX. 204, Wagner's Jahresbericht 1873, 275.

[2]) Engl. Patent vom 7. November 1872.

1 Atm. Sauerstoff allerdings 1 Mol. $CaCl^2$ in der Flüssigkeit zurückbleiben, also das Verhältnis vergrößern. Diese Vergrößerung ist aber offenbar so klein, daß sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. Denn die Chloratlauge, welche mit Hurter-Deacon'schem Gase hergestellt wurde, das ebenfalls kleine Mengen von Kohlensäure enthielt, zeigte meistens eine etwas günstigere Proportion, was aber nur dem Umstande zuzuschreiben war, daß die Sättigung bei niedrigerer Temperatur erfolgte, etwa bei 25 bis höchstens 30° C. Die Chloratlauge endlich, welche mit dem Gase des Mutterlaugenentwicklers erzeugt wurde, welches gänzlich frei von Kohlensäure war, ergab Proportionen, die sich in denselben Grenzen bewegten, wie die Proportionen, welche in der Weldon-Chloratlauge gefunden wurden.

Sauerstoffverlust.

Die Quelle, aus welcher der Sauerstoffverlust herstammt, muß also eine bedeutend ergiebigere sein. Man hat versucht, die Frage auf folgende Weise zu lösen: Die kleinste Anzahl von Molekülen Hypochlorit, welche 1 Mol. Chlorat geben können, ist drei, wie die Formel lehrt:

$$3\,(CaCl^2O^2) = 2\,CaCl^2 + CaCl^2O^6.$$

Faßt man aber eine größere Anzahl von Molekülen zusammen, so wird Sauerstoff frei:

$$4\,(CaCl^2O^2) = 3\,CaCl^2 + CaCl^2O^6 + O^2$$
$$5\,(CaCl^2O^2) = 4\,CaCl^2 + CaCl^2O^6 + 2\,O^2$$
$$6\,(CaCl^2O^2) = 5\,CaCl^2 + CaCl^2O^6 + 3\,O^2.$$

Rechnet man nun links und rechts die mit dem Hypochlorit gleichzeitig entstandenen Mengen von $CaCl^2$ hinzu, nämlich 3, 4, 5, 6 $CaCl^2$, so erhält man rechts die Proportionen 5 : 1, 7 : 1, 9 : 1, 11 : 1.

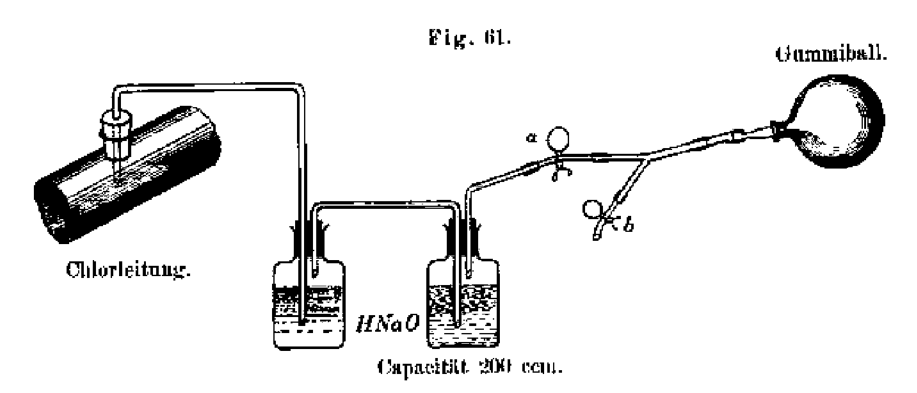
Wenn derartige Reaktionen — wenn auch nur partiell — stattfänden, so würden sie das regelmäßge Vorkommen höherer Proportionen als 5 : 1 vollauf erklären. Aber man müßte dann auch den entweichenden Sauerstoff nachweisen können. Und dies ist in der That durch Versuche im April und Mai 1878 gelungen.

Versuche.

Die Untersuchung der Gase innerhalb der Oktagons, in dem Raum zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Deckel allein genügte aber nicht. Denn da man in den Weldon'schen Chlorentwicklern einen bis dahin noch nicht aufgeklärten Verlust von ca. 25 % der theoretisch erwarteten Chlormenge erlitt, so lag die Vermutung nahe, daß derselbe wenigstens zum Teil durch Bildung von Sauerstoff hervorgebracht würde. Man mußte also auch zu-

Weldon-Gas. gleich den Sauerstoffgehalt des Weldon'schen Chlorgases ermitteln. Hierzu diente der Apparat Fig. 61. Die beiden Absorptionsflaschen hatten jede etwa 200 ccm Inhalt und waren mit Natronlauge beschickt. Der Kautschukball wurde durch den Hahn *b* möglichst luftleer gemacht und diente dann als Aspirator.

Fig. 61.



Chlorentwickler. Da ein Weldon'scher Chlorentwickler in $4\frac{1}{2}$ Stunden abgetrieben wurde, so wurde das Gasmuster $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden nach Beginn der Chlorentwickelung gezogen, also zu einer Zeit, da man den gröfsten Teil der atmosphärischen Luft als ausgetrieben annehmen konnte. Das Chlorgas gelangte aus der grofsen Chlorleitungsröhre, die nach den Oktagons führte, in die beiden Absorptionsflaschen mit Natronlauge und liefs das Gasresiduum durch den geöffneten Quetschhahn *a* in den Gummiball eintreten. Derselbe füllte sich sehr langsam, wurde durch den Quetschhahn *b* entleert und nochmals gefüllt. Das jetzt im Gummiball enthaltene Gas wurde mit Orsat's Apparat von den letzten Spuren von Chlor und Kohlensäure befreit und dann auf Sauerstoff untersucht. Die Analyse ergab:

42,28 vol. %	O
57,72 - -	N
100,00 vol.	

Fig. 62.

Die Chlorleitung, von welcher das Muster gezogen war, führte das Gas in No. 5 Weldon-Oktagon, dessen Kalkmilch bereits nahezu mit Chlor gesättigt war. Die Flüssigkeit hatte schon die charakteristische rosa Färbung von übermangansaurem Kalk und warf starken Schaum auf. Mit Hülfe eines Glasrohrs von derForm Fig. 62,

welches durch den Flüssigkeitsverschlufs des Mannloches mit dem kürzeren Schenkel in den Gasraum des Oktagons gesteckt wurde, wurde mit einem anderen Gummiball ein Muster des eingeschlossenen Gases gezogen und ebenfalls in Orsat's Apparat analysiert. Dasselbe enthielt:

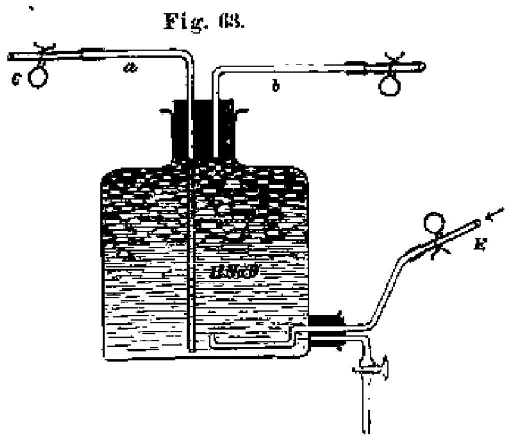
66,81 vol %	Cl u. CO^2
17,00 -	- O
15,70 -	- N
100,00 vol.	

Oder das der ersten Probe entsprechende Gasresiduum bestand aus:

53,13 vol. %	O
46,87 -	- N
100,00 vol.	

Dieser unerwartet hohe Sauerstoffgehalt beweist, dafs während der Sättigung von Kalkmilch mit Chlor Reaktionen stattfinden, durch welche Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Nur ist die Gröfse dieser Zunahme des Sauerstoffgehalts unsicher, weil die erste Gasprobe einem Zweifel ausgesetzt ist. Man kann nämlich einwenden, dafs in den Absorptionsflaschen Sauerstoff frei geworden sein könne. Diese Möglichkeit ist allerdings vorhanden, da sich namentlich die erste Flasche etwas erwärmte; die Musternahme wurde daher auch schon nach zweimaliger Füllung des Gummiballes beendigt. Aber wenn das Entwicklergas nicht wirklich 42 vol. % Sauerstoff enthielt, sondern weniger, so würde die im Oktagon entstehende Sauerstoffmenge um so gröfser sein. Dieser Einwand zeigt die Schwierigkeit der Untersuchung. Um denselben zu beseitigen, wurde ein anderer Apparat gewählt: Eine Glasflasche von etwa 12 Liter Inhalt, Fig. 63,

Fig. 63.



Capacität 12 l.

wurde mit frisch bereiteter und abgekühlter Natronlauge vollständig angefüllt. Sie diente zu gleicher Zeit als Absorptionsflasche, Aspirator und Recipient für das Gasresiduum. Die letzte Luftblase wurde entfernt durch Aufsaugen der Lauge in die lange Röhre *a* und Eindrücken des Gummistopfens unter gleichzeitigem Öffnen des Quetschhahnes auf *b*. Das Chlorgas trat durch *E* ein und durch eine feine Öffnung in die kaustische Lauge. Das Gasresiduum sammelte sich in dem oberen Teil der Flasche.

Weldon-Gas. Ein auf diese Weise gezogenes Muster des nicht absorbierbaren Gasrestes in dem Chlorgase eines Weldon'schen Entwicklers während der letzten Stunde der Arbeit des Abtreibens wurde mit Hülfe der Röhre *a* unter hydrostatischem Druck versetzt und von *b* nach dem Orsat-Apparat geleitet. Die Analyse ergab:

42,0	vol %	O
58,0	- -	N
100,0	vol.	

Da bei diesem Versuch keine Erwärmung stattfand, und die Absorption stets bei sehr großem Überschuß von Ätznatron stattfand, so konnte man eine sekundäre Bildung von Sauerstoff wohl für ausgeschlossen erachten. Dagegen konnte man einwenden, daß das Wasser, welches als Lösungsmittel für das Ätznatron diente, Sauerstoff und Stickstoff aus der atmosphärischen Luft absorbiert enthalten hätte oder während des Abkühlens der Lösung absorbiert hätte, und zwar entsprechend den Absorptionskoeffizienten beider Gase mehr Sauerstoff als Stickstoff. Diese Gase wären dann beim Einleiten des Chlors ausgetrieben, und daher zeige das Resultat einen zu großen Sauerstoffgehalt. Aber auch gerade der entgegengesetzte Vorwurf konnte erhoben werden: Die Natronlösung hätte während des Abkühlens nicht Zeit gehabt, sich mit Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft zu sättigen und beim Durchleiten eines sauerstoffreichen Gemenges beider Gase wäre viel Sauerstoff und verhältnißmäßig wenig Stickstoff absorbiert worden, das Resultat zeige also einen zu kleinen Sauerstoffgehalt. Dergleichen Einwürfe sind schwer zu widerlegen; man muß daher das Resultat mit aller der Vorsicht aufnehmen, welche die Schwierigkeit der Untersuchung erheischt. Da aber das erste Resultat mit diesem fast genau übereinstimmt, so stützen sie sich gegenseitig.

Es ist also wahrscheinlich, daß das Weldon'sche Chlorgas mit einem nicht absorbierbaren Gasrest behaftet in die Oktagons

eintritt, welcher 42 vol. % Sauerstoff und 58 vol. % Stickstoff enthält. Wo dieser Souerstoff herkommt, ob er in den Weldonentwicklern durch noch nicht aufgeklärte Reaktionen entsteht, oder ob er durch das Speisewasser der Dampfkessel mit dem Dampf erst den Chlorentwicklern zugeführt wird, ist eine Frage, die bei der Untersuchung des Weldon-Prozesses ihrer Lösung harrt.

Speisewasser.

Nach M. Müller[1]) absorbiert destilliertes Wasser beim Abkühlen an freier Luft 0,70 vol. % Gas, nämlich:

0,040 vol. % CO^2	oder	5,0 vol. % CO^2
0,230 - - O		29,0 - - O
0,511 - - N		65,1 - - N
0,790 vol. % Gas		100,0 vol. % Gas.

Die Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser sind nach Bunsen folgende[2]):

Sauerstoff = 0,04114 bei 0° C. u. 760 mm Bar.,
Stickstoff = 0,02035 - - - -

Würde also ein bei 0° C. mit den Bestandteilen der atmosphärischen Luft gesättigtes Wasser zum Speisen der Weldonkessel benutzt werden, so würde der Dampf außer etwa vorhandener atmosphärischer Luft einen Gasrest von folgender Zusammensetzung enthalten:

41,14 vol. O	66,90 vol. % O
20,35 - N	33,10 - - N
61,49 vol.	100,00 vol. %.

Hieraus würden sich die gefundenen Resultate zwanglos erklären, man brauchte nur noch eine Beimischung von Luft anzunehmen. Wenn man aber bedenkt, daſs das Speisewasser in vielen Fällen vorgewärmt wird und dabei einen groſsen Teil der aufgelösten Gase verliert, so bleibt noch Raum für eine anderweitige, allerdings bis jetzt noch nicht gefundene Erklärung übrig.

Zum Vergleiche wurde auch das Gas untersucht, welches in dem Mutterlaugenchlorentwickler erzeugt wurde. Die Mutterlauge der Chloratfabrikation enthielt 25 bis 35 g Kaliumchlorat im Liter und bot den Vorteil, daſs bei der Zersetzung mit Salzsäure nicht

Mutterlaugenentwicklergas.

[1]) Journ. f. praktische Chem. 1887 p. 320.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden 1857, p. 298. Ann. Chem. Pharm. 93, 1; Fortschritte der Physik 1855, 172. Oder auch Fehlings Handwörterbuch der Chemie.

wie beim Weldon-Schlamm bloſs die Hälfte, sondern die ganze Menge des in der Salzsäure enthaltenen Chlors als freies Chlorgas erhalten wurde, wie die Formel zeigt:

$$KClO^3 + 6HCl = KCl + 3H^2O + 6Cl.$$

Die Arbeit eines Mutterlaugenentwicklers dauerte 24 bis 30 Stunden, und während der ganzen Zeit wurde Dampf eingeblasen. Ein Gasmuster, direkt mit einem Gummiball aus demselben entnommen, nachdem die Chlorentwickelung bereits 15 Stunden gedauert hatte und der Entwickler zu $^2/_3$ gefüllt war, ergab nach Absorption des Chlors im Orsat-Apparat ein Gasresiduum von

27,46 vol. % O
72,54 - - N
100,00 vol. %.

Ein anderes Muster, eine Stunde nach Beginn der Chlorentwickelung, ebenfalls direkt mit einem Gummiball gezogen, ergab im Orsat-Apparat:

93,07 vol. % Cl
1,68 - - O
5,25 - - N durch Differenz.
100,00 vol. %.

Zur genaueren Analyse des kleinen Gasrestes wurde derselbe mit einer gemessenen Menge atmosphärischer Luft vermischt. Der Gasrest selbst bestand also aus:

24,3 vol. % O
75,7 - - N
100,0 vol. %.

Endlich wurde noch mit dem zuletzt beschriebenen Apparat, Fig. 63, während einer Stunde ein Muster gezogen, nachdem die Chlorentwickelung schon 12 Stunden gedauert hatte. Das Gasresiduum ergab in zwei Bestimmungen 22,27 und 22,09 vol. % Sauerstoff oder im Mittel:

22,18 vol. % O
77,82 - - N
100,00 vol. %.

Das Mutterlaugen-Chlorgas enthielt also nur wenig mehr Sauerstoff, als der Beimischung von atmosphärischer Luft entsprach. Die Bedingungen für Sauerstoffentstehung lagen hier also nicht so günstig, wie in den Weldon-Entwicklern. Chlor und Wasserdampf waren hier auch vorhanden, dagegen kein Mangan.

Das Hurter-Deacon'sche Chlorgas wurde nicht in dieser

Weise untersucht, weil dasselbe aufser atmosphärischer Luft noch einen Stickstoffrest enthielt.

In den Oktagons verhielt sich das Mutterlaugen-Gas genau wie das Weldon-Gas.

Ein Muster aus dem Gasraum des Mutterlaugen-Oktagons No. 6, welches noch vielen freien Kalk enthielt, aber doch schon leicht zu schäumen anfing, war fast chlorfrei und ergab:

Mutterlaugen-Oktagon-Gas.

30,0	vol. %	O
70,0	- -	N
100,0	vol. %.	

Eine Manganfärbung der Flüssigkeit war noch nicht deutlich wahrnehmbar; das Chlor wurde fast vollständig absorbiert, und doch fand schon eine Entwickelung von Sauerstoff statt, die den Gehalt des Gases an Sauerstoff um ungefähr 6 vol. % erhöhte.

Ein Muster aus dem Gasraum des Weldon-Oktagons No. 3, welches mit einem starken Strome von Chlorgas gespeist wurde, — während des Einlaufens von Weldon-Schlamm in den Entwickler ergab folgende Analyse:

Weldon-Oktagon-Gas.

74,51	vol. %	Cl u. CO^2
12,35	- -	O
13,14	- -	N
100,00	vol. %.	

Oder der Gasrest enthielt:

48,46	vol. %	O
51,54	- -	N
100,00	vol. %.	

Die Flüssigkeit in diesem Oktagon hatte bereits 27° Tw. erreicht, enthielt aber noch eine gewisse Menge freien Ätzkalks. Die Sauerstoffzunahme im Gasresiduum betrug ebenfalls etwa 6 vol. %.

Schliefslich ergab ein Gasmuster aus einem Mutterlaugenoktagon mit nahezu gesättigter Lauge einen Rückstand von:

Mutterlaugen-Oktagon-Gas.

53,77	vol. %	O
46,23	- -	N
100,00	vol. %.	

Also ein Gas von derselben Zusammensetzung wie desjenigen, welches in einem gesättigten Weldon-Oktagon gefunden wurde. Aber während die Sauerstoffzunahme dort nur etwa 11 vol. % betrug, enthielt dieser Gasrest hier nahezu 30 vol. % mehr Sauerstoff als der Gasrest des eintretenden Mutterlaugenchlorgases.

Um einen schnelleren Überblick über die Resultate dieser Versuchsreihe zu erlangen, sind für jeden einzelnen Fall die Sauerstoffvolumina berechnet, welche für je 100 vol. vom Entwicklergasresiduum innerhalb der Oktagons erzeugt worden sein mufsten, um Oktagon-Gasreste von den gefundenen Zusammensetzungen zu geben.

Angenommen, die mittlere Zusammensetzung des Gasresiduums sei gewesen beim:

	Weldon-Gas:	Mutterlaugen-Gas:
Sauerstoff . .	42 vol. %	24 vol. %
Stickstoff . .	58 - -	76 - -
	100 vol. %	100 vol. %,

so waren erforderlich pro 100 vol. Entwicklergasrest:

Ort und Sättigungsgrad der Kalkmilch:	Volumina Sauerstoff	Um Oktagon-Gasreste zu liefern von folgendem Volumen und Zusammensetzung.		
		Volumina	vol. % O	vol. % N
Mutterlaugen-Oktagon mit noch vielem freien Kalk	8,6	108,6	30,00	70,00
Weldon-Oktagon mit noch etwas freiem Kalk	12,5	112,5	48,46	51,54
Weldon-Oktagon, gesättigt	23,7	123,7	53,13	46,87
Mutterlaugen-Oktagon, nahezu gesättigt . . .	64,4	164,4	53,77	46,23

Die Bildung des chlorsauren Kalks findet also statt unter gleichzeitiger Entbindung von Sauerstoff und es ist wahrscheinlich, dafs dieselbe durch Reaktionen erfolgt, wie sie die oben S. 69 angeführten Formeln andeuten.

Gasrest.

Über die absoluten Mengen der Gasreste in den Entwickler- und Oktagongasen ist nichts ermittelt worden. Der Strom der aus den Oktagons unabsorbiert entweichenden Gase war zu unregelmäfsig, um eine Geschwindigkeitsmessung lohnend erscheinen zu lassen. Den einzigen Anhalt bietet nur der in der Oktagonlauge gefundene Überschufs von Chlorcalcium über das Verhältnis von $5\,Ca\,Cl^2 : 1\,Ca\,Cl^2O^6$.

Um eine ungefähre Vorstellung zu gewinnen über die Quantitäten, um welche es sich eventuell handeln könnte, sollen hier zwei willkürliche Annahmen gemacht werden:

1. Der Überschufs des Chlorcalciums sei ausschliefslich durch sekundäre Zersetzung entstanden.
2. Diese Zersetzung habe stattgefunden unter gleichzeitiger Entbindung einer dem darin enthaltenen Chlor äquivalenten Menge von Sauerstoff.

Diese beiden Annahmen sind durchaus willkürlich, weil es garnicht ausgemacht ist, dafs der Chlorcaliumüberschufs ausschliefslich durch Zersetzung von schon gebildeten Sauerstoffverbindungen des Chlors entstanden ist; vielmehr liegt die Vermutung nahe, dafs wenigstens ein Teil davon primär durch die Einwirkung von Salzsäuredämpfen entstanden ist, welche das Chlorgas von den Entwicklern her mit sich führte. Ferner würde die angenommene Äquivalenz voraussetzen, dafs die Zersetzung nur nach der einen Formel:

$$5\,(Ca\,Cl^2\,O^2) = 4\,Ca\,Cl^2 + Ca\,Cl^2\,O^6 + 2\,O^2$$

stattfände, worüber ebenfalls nichts bekannt ist.

Es sei ferner der konkrete Fall angenommen, dafs ein Oktagon in 48 Stunden gesättigt worden sei und 6800 Liter Lauge von 30° Tw. ergeben hatte mit 50 g $Ca\,Cl^2\,O^6$ und 147,6 g $Ca\,Cl^2$ im Liter, also der Proportion 5,5 : 1, so enthielt dieselbe 134,0 g $Ca\,Cl^2$ als der Proportion 5 : 1 entsprechend, also einen Überschufs von 13,4 g $Ca\,Cl^2$ pro Liter. Die darin enthaltene Chlormenge ist äquivalent mit 1,93 g oder 1,35 Liter Sauerstoff. Pro Oktagon würde dies 13,13 kg oder 9180 Liter Sauerstoff ergeben.

Da man zur Sättigung von einem Oktagon (entsprechend 225 kg fertigem Kaliumchlorat) erfahrungsmäfsig etwa 250 cbm Chlorgas verbraucht, so würde das Gasresiduum des Oktagons, zu 50 vol % O und 50 vol. % N angenommen, 18,36 cbm oder 7,3 vol. % des angewendeten Chlorgases betragen.

Die Röhre, durch welche die nicht absorbierten Gase aus dem letzten Oktagon in die Atmosphäre entwichen, hatte einen lichten Querschnitt von annähernd 0,25 Quadratdecimeter. Der Gasrest von einem Oktagon, 18,36 cbm, würde also in 48 Stunden mit einer mittleren Geschwindigkeit von 42,5 mm pro Sekunde ausströmen.

Geschwindigkeit.

Da sich aber in der Röhre meistens die Gasreste von 4 Oktagons zusammendrängten, so durfte man die mittlere Geschwindigkeit der ausströmenden Gase zu 170 mm pro Sekunde vermuten.

Über die absoluten Chlormengen, welche unabsorbiert aus den Oktagons in die Atmosphäre entwichen, wurden bei den Weldon- und den Mutterlaugen-Oktagons keine Untersuchungen angestellt. Nur bei den Hurter-Deacon'schen Oktagons ergab eine Probe vom December 1873, dafs 1,05 % des Gesamtchlors, welches in die Oktagons eintrat, aus dem Kalkmilchturm unabsorbiert entwich.

Bereitung der Chloratrohlauge.

Bei der Bereitung der Chloratrohlauge kam es darauf an, die Sättigung möglichst vollständig werden zu lassen, um das Hypochlorit soweit als thunlich schon in den Oktagons in Chlorat überzuführen, jedoch ohne die Temperatur von 40° C. zu überschreiten. Man strebte danach, intensiv violett gefärbte, sich schnell und glänzend klar absetzende Oktagonlauge zu erzeugen, weil man beobachtet hatte, dafs unvollständig gesättigte Lauge oder solche, welche noch viel Hypochlorit enthielt, beim Eindampfen mit Chlorkalium mehr Chlor mit dem Wasserdampf ausstiefs als gut gesättigte Lauge. Eine Erklärung hierfür bietet das Verhalten der Chlorkalklösung [1]).

Kocht man Chlorkalklösungen, welche weniger als 16 g $CaCl^2O^2$ im Liter enthalten, so erleidet man keinen Sauerstoffverlust, sondern erhält die theoretische Menge von $CaCl^2O^6$, bei stärkeren Lösungen aber erhält man nur folgende Ausbeuten [2]):

g $CaCl^2O^2$ im Liter	% Ausbeute an $CaCl^2O^6$
bis 16 g	100 %
bei 22 -	80,5 -
- 32 -	48,1 -
- 48 -	43,8 -

Schon Gay-Lussac und Mitscherlich bemerkten, dafs die Sauerstoffentwickelung beim Kochen von Chlorkalklösungen durch Zusatz von Braunsteinpulver, Eisenhydroxyd, Kupferoxyd etc. beträchtlich gesteigert wird, ohne dafs diese Substanzen selbst zersetzt werden. Ja, Fleitmann [3]) bemerkte, dafs konzentrierte Chlorkalklösungen durch eine Spur von Kobaltsuperoxyd beim Er-

---

[1]) Lunge, Sodaindustrie, deutsche Ausg. II 708.

[2]) Schlieper, Ann. Chem. Pharm. C, 171; Wagner's Jahresbericht 1857, 107.

[3]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 64.

wärmen vollständig in Chlorcalcium und Sauerstoff zerlegt werden, und man hat dies seitdem oft zur Sauerstoffdarstellung benutzt. Auch verschiedene andere Körper wirken in dieser Weise[1]).

Da man nun die Eindampfung der Chloratrohlauge im großen nicht in Porzellangefäßen, sondern in gußeisernen Bootpfannen bei Gegenwart von Eisenoxyd, Manganoxyd und anderen Verunreinigungen vornehmen muß, so ist es klar, daß man den Gehalt an Hypochlorit so viel als möglich herabdrücken muß.

Untersuchung der Chloratrohlauge

Von jeder Quantität Lauge, welche zur Einkochung kam, wurden 2 Muster nach dem Laboratorium gebracht, um auf die erforderliche Menge von Chlorkalium untersucht zu werden.

Von jedem der beiden Muster wurden 10 ccm abgenommen, in eine 200 ccm Maßflasche gebracht und bis auf dies Volumen verdünnt. Je 10 ccm dieser wohl gemischten Flüssigkeit enthielten dann also 1 ccm Oktagonlauge zu gleichen Teilen aus beiden Mustern gemischt.

auf Chlorat.

Es wurden nun 10 ccm aus der Maßflasche entnommen, noch etwas verdünnt und einmal aufkochen gelassen, um möglicherweise vorhandenes freies Chlor auszutreiben. Dann fügte man eine abgewogene Menge von 1,8 oder 1,4 g trockenes schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak — wofür die abgekürzte Bezeichnung: Doppelt-Eisen-Salz, DES, benutzt werden soll — hinzu, versetzte mit etwas Salzsäure und erhitzte zum Kochen. Das angewendete DES war ganz feinkörnig und so lufttrocken, daß die einzelnen Krystallkörnchen nicht an einander hafteten und man es als die reine Verbindung

$$Fe\,SO^4\,(NH^4)^2\,SO^4 + 6\,aq$$

mit dem Molekulargewicht = 392, d. h. dem 7fachen des darin enthaltenen Eisens, ansehen konnte.

Beim Kochen trat nun folgende Reaktion ein:

$$\underset{12 \times 392}{12\,Fe\,O} + \underset{207}{Ca\,Cl^2\,O^6} + 36\,H\,Cl = 6\,Fe^2Cl^6 + Ca\,Cl^2 + 18\,H^2\,O,$$

wobei statt der langen Formel des DES nur das darin aktive Fe O gesetzt ist. Hieraus ergab sich, daß 12 × 392 g DES durch 207 g Calciumchlorat zu Eisenoxydsalz oxydiert wurden, oder 1 g DES zeigte durch seine Oxydation $\frac{207}{12 \times 392}$ oder 0,044005 g $Ca\,Cl^2\,O^6$ an[2]).

[1]) Gmelin-Kraut I, 2. 350.

[2]) Das überchlorsaure Kali K Cl O⁴, wie es bei der Elektrolyse starker

Gewöhnlich oxydierte 1 ccm Oktagonlauge zwischen 0,9 und 1,2 g DES.

Nach dem Kochen liefs man die Flasche schnell abkühlen, verdünnte mit Wasser und titrierte die überschüssige Menge Eisenoxydulsalz mit einer Lösung von übermangansaurem Kali zurück. Da hierbei folgende Reaktion stattfand:

$$10\,FeCl^2 + 2\,KMnO^4 + 16\,HCl = 5\,Fe^2Cl^6 + 2\,KCl + 2\,MnCl^2 + 8\,H^2O$$

$$10 \times 392 \quad 2 \times 158$$

so oxydierten je 316 g $KMnO^4$ 1270 g $FeCl^2$ oder 3920 g DES. Die benutzte Manganlösung enthielt in 1 Liter 3,10 g $KMnO^4$; also zeigte 1 ccm derselben 0,0392 g DES an, oder umgekehrt 1 g DES wurde oxydiert durch 25,51 ccm dieser Manganlösung.

Die auf diese Weise gefundene überschüssige Menge DES wurde von der angewandten Menge abgezogen; der Rest gab diejenige Menge an, welche durch das vorhandene $CaCl^2O^6$ oxydiert war, dessen Menge man fand, indem man mit dem Faktor 0,044005 multiplizierte.

Chlorkaliumberechnung. Um nun daraus die nötige Menge Chlorkalium zu finden, so lehrte die Formel:

$$CaCl^2O^6 + 2\,KCl = 2\,KClO^3 + CaCl^2,$$

dafs für je 207 g $CaCl^2O^6$ 149 g KCl erforderlich waren. Oder, um die Zwischenrechnung zu ersparen, dafs für je 1 g DES, welches durch das vorhandene $CaCl^2O^6$ oxydiert worden war, $\frac{149}{207} \cdot 0{,}044005$ oder 0,031675 g KCl erfordert wurden. Da nun das rohe Chlorkalium gewöhnlich nur 90 % KCl enthielt, so verlangte unter dieser Annahme 1 g DES 0,035194 g rohes Chlorkalium.

Um also die für eine Einkochung nötige Menge von Chlorkalium zu erfahren, hatte man die Anzahl der Gramme DES, welche durch 1 ccm der Oktagonlauge oxydiert wurden, zu multiplizieren mit 0,035194 mal 1000 mal der der Anzahl Liter. Seit man zu jeder Einkochung das bestimmte Volumen von 14 300 Litern Lauge nahm, konnte man die Faktoren zusammenziehen derart, dafs man für 1 g DES, welches durch 1 ccm Lauge oxydiert wurde, theoretisch 503 kg 90 %iges Chlorkalium erforderlich fand. Praktisch

Lösungen von chlorsaurem Kali entsteht, giebt beim Kochen mit saurer Eisenchlorürlösung seinen Sauerstoff nicht ab, sondern bleibt unverändert. Vergl. Hurter, Journ. of the Society of Chem. Industry 1887, p. 341, und Chem. Ind. 1888, p. 28.

konnte man aber nach Beurteilung der einzelnen Fälle und den speziell zu verfolgenden Absichten 15 bis selbst 25 % weniger Chlorkalium anwenden.

Um den Gang des Prozesses zu kontrollieren, namentlich um zu sehen, ob die Sättigung gut und ohne zu große Temperaturerhöhung stattgefunden hat, wurde jedesmal auch noch das Verhältnis von $CaCl^2$ zu $CaCl^2O^6$ bestimmt. auf Chlorid.

Da eine Silbernitratlösung durch eine neutrale Calciumchloratlösung nicht gefällt wird, so konnte das $CaCl^2$ einfach titriert werden, denn die Oktagonlauge, wenn sie vollständig gesättigt war und kein freies Chlor aufgelöst enthielt, reagierte vollständig neutral und erlaubte die Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indikator.

Die benutzte Silberlösung enthielt 17 g $AgNO^3$ im Liter; 1 ccm davon zeigte 0,00355 g Cl oder 0,00555 g $CaCl^2$ an. 1 ccm Oktagonlauge erforderte gewöhnlich zwischen 20 und 28 ccm dieser Silberlösung.

Zur Probe nahm man jedoch nur $\frac{1}{2}$ ccm oder 5 ccm aus der 200 ccm Maßflasche, ließ dieselben nach dem Verdünnen einmal aufkochen, um etwa vorhandenes freies Chlor zu vertreiben, versetzte die abgekühlte Flüssigkeit mit etwas gelbem chromsauren Kali, und ließ aus der Bürette so lange Silberlösung zufließen, bis ein Tropfen eine rote Färbung von chlorsaurem Silber hervorbrachte.

Da das theoretische Verhältnis von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$ wie 5 Mol. : 1 Mol. oder wie 555 g $CaCl^2$: 207 g $CaCl^2O^6$ ist, so wird dies Verhältnis auch angezeigt durch Berechnung der Proportion

100 000 ccm Silberlösung : 4704 g DES.

Um hieraus rückwärts auf schnellste Weise die Proportion 5 : 1 zu finden, kann man die Zahl rechts mit einem Faktor x versehen, welcher der Gleichung genügt:

$$\frac{100\,000}{5} = 4704\ x$$

$$x = 4{,}25169.$$

Multipliziert man also die Anzahl der Gramme DES, welche durch ein gewisses Volumen der Oktagonlauge oxydiert werden, mit 4,25169 und dividiert mit dem Produkt in die Anzahl der Kubikcentimeter der angeführten Silberlösung, welche durch dasselbe Volumen von Oktagonlauge gefällt werden, so erhält man die Anzahl der Moleküle $CaCl^2$, die pro 1 Mol. $CaCl^2O^6$ in der Lauge vorhanden sind.

Dieser Faktor läſst sich auf folgende Weise theoretisch ableiten: Da das Verhältnis von $Ca\,Cl^2 : Ca\,Cl^2\,O^6$ nach der Theorie wie das von 5 Mol. : 1 Mol. ist, so ist auch das Mengenverhältnis von Ca in den beiden Verbindungen wie 5 : 1, und schlieſslich auch das Mengenverhältnis von Chlor in den beiden Verbindungen wie 5 : 1.

Bezeichnet man die Anzahl der Gramme DES, welche durch das in 1 ccm Oktagonlauge enthaltene $Ca\,Cl^2\,O^6$ oxydiert werden, mit F, und die Anzahl der Kubikcentimeter-Decinormal-Silberlösung, welche für das in 1 ccm Oktagonlauge enthaltene $Ca\,Cl^2$ verbraucht werden, mit A, so beträgt die Gewichtsmenge Chlor, welche in dem vorhandenen $Ca\,Cl^2\,O^6$ enthalten ist:

$$0{,}044005\ F \cdot \frac{71}{207}\ g,$$

oder, die relative Anzahl der Atome Chlor, welche in dieser Gewichtsmenge enthalten und damit überhaupt in der Form $Ca\,Cl^2\,O^6$ vorhanden ist, beträgt:

$$\frac{0{,}044005\ F}{35{,}5} \cdot \frac{71}{207}.$$

Ferner ist in ähnlicher Weise:

$$\frac{0{,}00355\ A}{35{,}5}$$

gleich der relativen Anzahl der Atome Chlor, welche in dem vorhandenen $Ca\,Cl^2$ enthalten sind.

Die Theorie verlangt nun, daſs sich verhalte:

$$\frac{0{,}00355\ A}{35{,}5} : \frac{0{,}044005\ F}{35{,}5} \cdot \frac{71}{207} = 5 : 1,$$

$$\text{woraus folgt: } \frac{A}{4{,}25160\ F} = 5,$$

und in dieser Formel ist die oben gegebene Regel für die schnellste Berechnung der Proportion aus den unmittelbaren Resultaten der Titrierproben ausgedrückt.

Es ist mitunter vorgekommen, daſs man auf diese Weise die Zahl 5 gefunden hat, aber die Lauge war dann trübe, wollte sich nicht gut absetzen und enthielt noch Hypochlorit. Gewöhnlich war das A so groſs, daſs man eine gröſsere Zahl als 5 fand. Die Zahl 6 wurde jedoch nur sehr selten überschritten.

auf Hypochlorit.

Wenn die Oktagonlauge infolge ungenügender Sättigung noch unterchlorigsauren Kalk enthielt und man denselben vor der Eisenprobe nicht durch Kochen in Chlorat überführte, so wurde

derselbe auf Zusatz von Salzsäure unter Abgabe von Chlor zersetzt, wie die Formel angiebt:

$$Ca\,Cl^2O^2 + 4\,HCl = Ca\,Cl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl^2.$$

Vergleicht man hiermit die entsprechende Formel für das Chlorat:

$$Ca\,Cl^2O^6 + 12\,HCl = Ca\,Cl^2 + 6\,H^2O + 6\,Cl^2,$$

so ist ersichtlich, daſs man dieselbe Menge Chlor, nämlich $6\,Cl^2$ oder 426 g Cl aus 207 g $Ca\,Cl^2O^6$ oder aus 3×143 oder 429 g $Ca\,Cl^2O^2$ erhält.

Für die Bestimmung der erforderlichen Menge Chlorkalium erwächst daraus kein Fehler*), denn 3 Mol. Hypochlorit oxydieren in der Eisenprobe ebensoviel Eisenoxydul wie 1 Mol. Chlorat. Und gerade in demselben Verhältnis setzt sich beim Erhitzen und Eindampfen — wenn man die Sauerstoffbildung vernachlässigt — das Hypochlorit in Chlorat um:

$$3\,Ca\,Cl^2O^2 = 2\,Ca\,Cl^2 + Ca\,Cl^2O^6.$$

Daraus folgt, daſs die berechnete Quantität Chlorkalium theoretisch dieselbe bleibt, gleichgültig, ob sie für schon fertig gebildetes Calciumchlorat oder für noch in der Form von Hypochlorit in der Oktagonlauge vorhandenes Chlorat bestimmt ist. Praktisch war allerdings ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Lauge und in den Ergebnissen bemerkbar.

Die Bestimmung des unterchlorigsauren Kalks geschah in gewöhnlicher Temperatur durch eine alkalische Lösung von arseniger Säure. Dieselbe wurde bereitet durch Auflösen von 4,95 g reiner As^2O^3 in einer kochenden Lösung von 25 g reinen kohlensauren Natrons; die Lösung wurde nach dem Abkühlen zu 1 Liter verdünnt. Es war also eine Vierzigstel-Normallösung.

Beim Vermischen derselben mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk wurde die arsenige zu Arsensäure oxydiert und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur:

$$As^2O^3 + 4\,J + 2\,H^2O = As^2O^5 + 4\,HJ.$$

An die Stelle von 4 J konnten auch 4 Cl oder 2 O, oder endlich $(Cl^2 + O)$ treten.

Gleichzeitig wurde die unterchlorige Säure in ihre Bestandteile zerlegt:

$$H^2Cl^2O^2 = H^2O + Cl^2 + O.$$

---

*) Vorausgesetzt, daſs man in solchem Falle $FeSO^4 + 7\,aq$ statt des DES anwendet. Vergl. auch Lunge, Sodaindustrie.

Und es entstand eine starke weifse Fällung von kohlensaurem Kalk.

Man konnte sich die Vorgänge folgendermafsen vorstellen:

$$Ca\,Cl^2\,O^2 + Na^2CO^3 = Ca\,CO^3 + Na^2\,Cl^2\,O^2$$
$$Na^2\,Cl^2\,O^2 = 2\,Na\,Cl + O^2$$
$$As^2\,O^3 + O^2 = As^2\,O^5.$$

Oder, wenn man das Natrium aufser Betracht liefs:

$$Ca\,Cl^2\,O^2 + CO^2 + H^2\,O = Ca\,CO^3 + H^2\,Cl^2\,O^2$$
$$H^2\,Cl^2\,O^2 = H^2\,O + Cl^2 + O$$
$$As^2\,O^3 + H^2\,O + Cl^2 + O = As^2\,O^5 + 2\,H\,Cl.$$

Hierbei würde die entstehende Salzsäure sofort wieder Kohlensäure freimachen.

Oder endlich, man konnte unter Weglassung aller nebensächlichen Reaktionen das Resultat folgendermafsen darstellen:

$$As^2\,O^3 + Ca\,Cl^2\,O^2 = As^2\,O^5 + Ca\,Cl^2.$$

Je 198 g $As^2\,O^3$ wurden also durch 143 g $Ca\,Cl^2\,O^2$ zu Arsensäure oxydiert. 1 ccm der Arsenlösung zeigte also

$$\frac{143}{198} \cdot 0{,}00495 = 0{,}003575\ g\ Ca\,Cl^2\,O^2$$

an. Zur Probe nahm man 10 ccm Oktagonlauge, d. h. 5 ccm aus jedem der beiden Muster und versetzte dieselben mit 10 bis 15 ccm Arsenlösung. Nach einigem Umschwenken fügte man Stärkelösung hinzu und titrierte den Überschufs der Arsenlösung mit Jodlösung zurück. Die letztere enthielt 12,7 g J mit 25 g KJ zu 1 Liter gelöst. 1 ccm Jodlösung oxydierte genau 1 ccm Arsenlösung. Aus der Differenz ergab sich die Anzahl der Kubikcentimeter-Arsenlösung, welche durch das vorhandene Hypochlorit oxydiert worden waren. Durch Multiplikation derselben mit 0,003575 erhielt man die Anzahl der Gramme $Ca\,Cl^2\,O^2$.

Gewöhnlich enthielt die Oktagonlauge in 1 Liter 1 bis 3,5 g $Ca\,Cl^2\,O^2$.

Häufig enthielt die Oktagonlauge auch freies Chlor aufgelöst, welches durch dieselbe Probe gefunden wurde. 1 ccm Arsenlösung zeigte dann 0,00355 g Cl an. Da 4 Cl dieselbe oxydierende Wirkung besitzen wie 1 Mol. $Ca\,Cl^2\,O^2$, und $4 \times 35{,}5$ oder 142 so sehr wenig von dem Molekulargewicht des Hypochlorits 143 abweicht, so gab die Probe auf unterchlorigsauren Kalk fast genau dieselbe Gewichtsmenge wie diejenige auf freies Chlor, und man beschlofs der Einfachheit wegen für beide Körper die Bezeichnung: **freies Chlor** und zur Ermittelung seiner Quantität den Faktor 0,00355 zu gebrauchen, wie man es ja auch bei der

technischen Untersuchung des Chlorkalkes thut. Vergl. auch die Methoden von Wolters[1]) und Opl[2]).

Wenn man nicht bloſs die Oktagonlauge allein, sondern auch die Mischungen derselben mit Waschwasser, wie sie in Quantitäten von 14 300 Litern zur Einkochung kamen, in Betracht zieht, so bewegten sich die bei der Untersuchung gefundenen Zahlen zwischen folgenden Grenzen:

Zusammensetzung der Chloratrohlauge.

Twaddel	25 bis 35°
1 ccm Lauge oxydierte	0,8 bis 1,3 g DES
1 ccm verbrauchte	20 bis 30 ccm Silberlösung
Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$	5,0 : 1 bis 6,5 : 1
Freies Chlor in 1 Liter Lauge .	0,5 bis 3,5 g
90 % Chlorkalium, theoretisch .	402 kg bis 654 kg.

Eine gute Durchschnittslauge ergab folgende Zahlen:

Twaddel	30°
1 ccm Lauge oxydierte	1,13 g DES
1 ccm Lauge verbrauchte	26,4 ccm Silberlösung
Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$ . . .	5,5 : 1
90 % Chlorkalium, theoretisch	568 kg

und enthielt pro 1 Liter folgende Gewichtsmengen:

$CaCl^2O^6$ =	49,0 g	= 49,72 g total $CaCl^2O^6$	: 207 = 0,24	= 1 : 5,5
$CaCl^2O^2$ =	1,6 g			
$CaCl^2$ =	146,5 g		: 111 = 1,32	
H^2O =	953,0 g			
1 Liter =	1150,0 g.			

Für die Bereitung der Chloratrohlauge hat es sich als am günstigsten herausgestellt, wenn man die Stärke der ursprünglichen Kalkmilch derart einrichtete, daſs eine gesättigte Oktagonlauge von 29 bis 30° Tw. entstand, keinenfalls aber wollte man die Grenzen von 26 bis 33° Tw. weder nach der einen noch nach der anderen Richtung hin überschreiten. Denn wenn man die Sättigung eines Oktagons durch zu reichliche Chlorzuführung über die Gebühr beschleunigte und dadurch eine Temperaturerhöhung der Flüssigkeit weit über 40° C. veranlaſste, so hatte man Chloratverluste zu erleiden, die sich in der Proportion von Chlorid zu

Stärke der Chloratrohlauge.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 1874, X. 128; Wagner's Jahresbericht 1874, 342.

[2]) Dingler's Journ. CCXV, 233, 325; Wagner's Jahresb. 1875, 429.

Chlorat in der fertigen Lauge offenbarten. Andererseits konnte man annehmen, daſs bei sonst regelmäſsigem Chlorstrome mit der Stärke der gesättigten Lauge im allgemeinen auch die Temperatur stieg, bei der die Sättigung eintrat und damit auch die Proportion ungünstiger wurde.

Chloratrohlaugen:

1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl der Muster	° Twaddel	1 ccm oxydierte Gramme OES (302)		1 ccm verbrauchte ccm Decinormal-Silberlösung		Proportion $CaCl^2 : CaCl^2O^6$	
6	23	0,83	0,83	19,1	19,1	5,38 : 1	5,41 : 1
3	23,5	0,89	0,86	20,8	19,9	5,40 : 1	5,44 : 1
8	24	0,90	0,89	21,1	20,6	5,48 : 1	5,44 : 1
6	24,5	0,92	0,91	21,1	21,3	5,33 : 1	5,50 : 1
6	25	0,95	0,94	22,7	21,9	5,50 : 1	5,48 : 1
4	25,5	1,01	0,97	22,2	22,4	5,20 : 1	5,43 : 1
7	26	1,00	1,00	23,0	22,0	5,31 : 1	5,44 : 1
9	26,5	1,00	1,02	23,1	23,3	5,40 : 1	5,40 : 1
10	27	1,033	1,04	24,0	23,9	5,41 : 1	5,40 : 1
10	27,5	1,058	1,06	24,2	24,4	5,37 : 1	5,41 : 1
12	28	1,067	1,08	24,9	24,8	5,44 : 1	5,40 : 1
10	28,5	1,088	1,10	25,2	25,1	5,41 : 1	5,37 : 1
11	29	1,145	1,12	25,0	25,4	5,24 : 1	5,34 : 1
8	29,5	1,148	1,14	26,2	25,8	5,34 : 1	5,32 : 1
8	30	1,160	1,16	26,2	26,2	5,30 : 1	5,31 : 1
4	30,5	1,177	1,18	26,0	26,6	5,30 : 1	5,30 : 1
6	31	1,190	1,20	27,4	27,0	5,40 : 1	5,20 : 1
4	31,5	1,195	1,22	28,3	27,4	5,36 : 1	5,28 : 1
7	32	1,212	1,24	27,0	27,9	5,20 : 1	5,30 : 1
3	32,5	1,249	1,25	28,0	28,4	5,40 : 1	5,34 : 1
3	33	1,214	1,26	29,8	29,0	5,55 : 1	5,41 : 1
3	33,5	1,220	1,27	30,8	29,6	5,75 : 1	5,48 : 1
3	34	1,280	1,28	29,5	30,3	5,33 : 1	5,57 : 1
0	34,5	—	1,29	—	31,0	—	5,65 : 1
1	35	1,310	1,30	32,0	32,0	6,00 : 1	5,70 : 1
0	35,5	—	1,31	—	—	—	—
0	36	—	1,32	—	—	—	—
			I		*II*		*III*

In der vorstehenden Tabelle sind die Durchschnittszahlen einer größeren Anzahl von Chloratrohlaugen aus den Jahren 1880 und 1881 zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält die Anzahlen der Muster, aus denen die Durchschnitte jeder Horizontalreihe berechnet wurden. Die zweite Kolonne giebt die Stärken der Laugen in Graden Twaddel. Die dritte Kolonne enthält die arithmetischen Mittel der gefundenen Anzahlen in Grammen DES, welche durch 1 ccm der Lauge oxydiert wurden; und um die ungleiche Wertigkeit dieser einzelnen Zahlen auszugleichen, wurde aus ihnen durch arithmetische Interpolation die Kolonne 4 berechnet. Auf Tafel V, Fig. 64, ist diese Zahlenreihe als Kurve *I* dargestellt.

Die Kolonne 5 enthält die arithmetischen Mittel der gefundenen Anzahlen von Kubikcentimetern Decinormal-Silberlösung, welche durch 1 ccm der Lauge verbraucht wurden, und durch graphische Interpolation ist aus denselben die Zahlenreihe der Kolonne 6 gewonnen worden. Die Kurve *II* auf Tafel V, Fig. 64, zeigt den Verlauf dieser Zahlenreihe.

Die Kolonne 7 giebt die arithmetischen Mittel der gefundenen Proportionen und die Kolonne 8 die aus den Kolonnen 4 und 6 berechneten Proportionen. Der Verlauf der letzteren ist auf derselben Tafel in Kurve *III* dargestellt.

Man ersieht aus den drei Kurven, wie ungünstig es sein würde, die Stärke der Chloratrohlauge über 33° Tw. zu steigern; und unter 26° Tw. fällt die Chloratkurve so schnell ab, daſs man zur Eindampfung zu viel Kohle verbrauchen würde.

Stärke der Chloratrohlauge in anderen Fabriken.

Von diesen Zahlenverhältnissen der Chloratlauge, wie sie in der Fabrik der Herren James Muspratt & Sons in Widnes beobachtet wurden, wichen diejenigen anderer Fabriken mehr oder weniger ab. In der Fabrik von James Muspratt & Sons in Liperpool wurden alle Laugen des Chloratprozesses durchschnittlich 2 % Tw. niedriger gehalten. In der Kunheim'schen Fabrik in Berlin dagegen machte man 1880 die Chloratrohlauge 39,6 bis 43,8° Tw. stark (24 bis 26° Baumé).

In der groſsen Fabrik von A. R. Pechiney & Co. in Salindres (Gare) stellte man die Chloratrohlauge durchschnittlich in der Stärke von 25° Baumé oder 42° Tw. her*) und hatte dabei gewöhnlich eine Proportion von $Ca\,Cl^2 : Ca\,Cl^2\,O^6$ wie 5,6 : 1.

---

*) D. R. P. 15493 von 1881, Classe 12.

Die Chloratrohlaugen aus dem Kuhlmann'schen Apparat verhielten sich genau so wie Oktagonlaugen.

Lunge giebt einige Analysen von Chloratrohlauge aus Newcastle an*), die in sehr kleinen Apparaten hergestellt worden waren:

1 Liter enthielt Gramme:

Lauge, kalt gemessen {° Baumé / ° Twaddel}	16—17 25—27	16—17 25—27	18 28	23 38
Cl in Form von $CaCl^2O^2$ . .	0,68	0,78	0,65	1,01
- - - - $CaCl^2O^6$ . .	7,2	6,14	6,00	6,05
- - - - $CaCl^2$ . . .	40,26	37,00	37,21	45,00
Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$	5,59	6,02	5,88	6,44

Die drei ersten Analysen zeigen die laufende Fabrikation, die letzte Analyse ist bei Gelegenheit eines Specialversuches ausgeführt worden.

Im Dezember 1879 wurde ein Versuch gemacht, in dem Kalkmilchturm hinter den Hurter-Deacon'schen Oktagons Chloratrohlauge zu erzeugen und zwar mit Weldon-Gas. Die mit Chlor gesättigte Kalkmilch hatte 25° Tw., war rosarot gefärbt, hatte sich aber nicht erwärmt und enthielt in 1 Liter:

$$\left.\begin{array}{l} CaCl^2O^6 = 35{,}287\ g \\ CaCl^2O^2 = 12{,}155\ - \end{array}\right\} = 41{,}404\ CaCl^2O^6$$
$$CaCl^2 = 121{,}545\ -$$

1 ccm oxydierte 0,041 g DES und verbrauchte 21,0 ccm Silberlösung. Proportion = 5,5 : 1. Etwa 2000 Liter wurden durch Einen Weldon-Entwickler gesättigt. Die Lauge war wegen ihres hohen Gehalts an Hypochlorit nicht direkt zur Fabrikation geeignet, sondern mufste erst in einem Oktagon fertig gemacht werden.

Versuch mit Kalkstein. Noch ein älterer Versuch von 1873 mag hier erwähnt werden, Chlorgas direkt auf Kalkstein einwirken zu lassen. Eine weite Glasröhre wurde mit Kalksteinstücken gefüllt, aufrecht hingestellt, und während von oben Wasser niederrieselte, von unten aus Chlorgas eingeleitet. Die unten abfliefsende Flüssigkeit war wesentlich eine wässerige Lösung von Chlor und enthielt nur sehr wenig unterchlorigsauren Kalk, während der Kalkstein gar nicht sichtbar angegriffen wurde.

*) Sodaind. III, p. 389.

Damit die von Göpner und Deacon beschriebene Reaktion

$$CaCO^3 + H^2O + 4Cl = CaCl^2 + CO^2 + 2HClO$$

stattfinde, muſs also der kohlensaure Kalk in fein gemahlenem und in Wasser aufgeschlämmtem Zustande vorhanden sein[1]).

Lunge[2]) hat nachgewiesen, daſs man eine Lösung von Calciumchlorat oder Kaliumchlorat mehrere Tage lang kochen kann, ohne daſs eine Zersetzung eintritt. Wenn die Lösung aber Hypochlorit enthält, so zersetzt sich dieses allein.

Erste Einkochung.

Während des Eindampfens der Chloratrohlauge unter Zusatz von Chlorkalium stieſs die Flüssigkeit namentlich im Anfang mit den Wasserdämpfen auch beträchtliche Mengen von Chlorgas aus. Dieselben waren so bedeutend, daſs man sie nicht als einfach in der Lauge gelöst und nun durch die Wärme ausgetrieben ansehen konnte. Die Ursache dieses Chlorverlustes blieb jedoch unaufgeklärt. Nur wurden drei Thatsachen beobachtet, die möglicherweise zu einer Erklärung führen könnten:

Chloratzersetzung.

1. Nicht genügend gesättigte Kalkmilch, die viel Hypochlorit enthielt, sich schlecht absetzte und eine nur hellrosa gefärbte trübe Lauge ergab, entwickelte beim Kochen viel mehr Chlor als gut gesättigte Lauge. Dies war den Arbeitern an den Eindampfpfannen wohl bekannt, und eine Erklärung dafür ist schon Seite 78 gegeben worden.
2. Während des Eindampfens ging die purpurrote bis violette Farbe der Chloratrohlauge über in ein schmutziges Hellbraun, also unter Zersetzung des übermangansauren Kalkes, und die geklärte und abgekühlte Lauge besaſs dann eine hellgelbliche Farbe.
3. Um den Chlorverlust zu vermeiden oder wenigstens zu mäſsigen, wurde 1873 der Versuch gemacht, die fertig geklärte, gut gesättigte Oktagonlauge durch Zusatz von Kalkmilch alkalisch zu machen und in diesem Zustande einzudampfen: die Chlorentwickelung schien geringer zu sein und die Ausbeute von Rohkrystallen schien — soweit ungenaue Beobachtungen eine Angabe zulassen — gröſser

Alkalische Chloratrohlauge.

---

1) Vergl. S. 68; oder Lunge, Sodaindustrie, oder Göpner, Dingler's Journ. CCIX 204, Wagner's Jahresb. 1873, 275; Deacon, engl. Patent vom 7. November 1872.

2) Dingler's Journ. 1880, 238, p. 60; Sodaind. III, p. 388.

zu sein als bei gewöhnlichen Einkochungen. Die Mutterlauge behielt selbst nach 10 Tagen noch eine rote Farbe, also ein Zeichen, dafs das übermangansaure Salz noch nicht vollständig zersetzt worden war. Man hätte nun wohl dies Verfahren immer angewendet, aber die dabei erzielten Rohkrystalle waren schmutziger als früher und verursachten im Krystallhause Schwierigkeiten. Die Auflösungen wollten sich nicht schnell und gut genug klären, und man erhielt Feinkrystalle von geringerer Reinheit. Daher waren diese sogenannten „roten Einkochungen" nicht beliebt. Man versuchte darauf, den Kalkzusatz so gering zu machen, dafs die eingedampfte Lauge das frühere Ansehen erhielt und gab schliefslich den Kalkzusatz wieder ganz auf.

In der Aufsiger Fabrik verfolgte man 1879, namentlich, um in schmiedeeisernen Pfannen eindampfen zu können, denselben Gedanken auf andere Weise: Man setzte der Chloratrohlauge etwas Schwefelnatriumlösung zu und blies Luft ein, bis deutliche Schwefelreaktion eintrat. Beim Umkrystallisieren der Rohkrystalle fügte man dann den Auflösungen etwas Soda zu, um dieselben zu reinigen und schneller sich klären zu lassen.

Die Gröfse des Chlorverlustes während des Eindampfens konnte wohl annähernd ermittelt werden, aber die Reaktionen, durch welche derselbe veranlafst wurde, blieben unbekannt. Wahrscheinlich aber spielen die Oxyde des Eisens und Mangans und das Eisen der Pfanne dem Chlorat gegenüber eine ähnliche Rolle wie beim Hypochlorit, Seite 78 u. 79. Denn reine Chloratrohlauge kann in Porzellangefäfsen stundenlang gekocht werden, ohne dafs eine Zersetzung von Chlorat eintritt*).

Beispiel zu starker Einkochung.

Der Gang der Untersuchung veranschaulicht sich am besten an einem konkreten Beispiel, bei dem es sich allerdings um einen ganz abnormen Fall handelt, der aber insofern lehrreich ist, als er zeigt, wie sehr es sich rächt, wenn man bei einer Fabrikation wie der des Chlorats, nicht diejenigen Verhältnisse innehält, welche durch die Erfahrung als die vorteilhaftesten erkannt worden sind.

Am 18. November 1875 kam eine Quantität von 12 560 Litern Oktagonlauge von 24° Tw. zur Eindampfung. 1 ccm oxydierte 0,86 g DES und verbrauchte 21,7 ccm Silberlösung; die Proportion

*) Lunge, Sodaindustrie. III. p. 388; Dingler's Journal 1880. 238 p. 69.

war demnach 6,0 : 1. An 90%igem Chlorkalium wurden erfordert: 375,5 kg, doch wurden nur 368,3 kg oder 98,1 % der theoretischen Menge zugefügt. Ein Liter enthielt also im Anfang:

37,4 g $CaCl^2O^6$
120,4 - $CaCl^2$

Aus Versehen wurde die Lauge bis auf 74° Tw. eingedampft statt bis zu 58° oder 60° und nahm im Krystallisierkasten einen Raum von 3757 Litern ein. Zwei Muster der Mutterlauge, welche nach 10 und nach 11 Tagen gezogen wurden, enthielten im Durchschnitt in 1 Liter:

$KClO^3$ = 15,25 g [= 4,86 g K] } = 23,46 g Total-K
KCl = 35,5 g [= 18,60 g K] }
$CaCl^2$ = 462,0 g

Total Chloride = 488,4 g $CaCl^2$.

An Rohkrystallen wurden erhalten 304,8 kg mit einem Gehalt von 80 % $KClO^3$ oder 243,8 kg $KClO^3$.

Hiermit sind alle Elemente zur Berechnung gegeben: In den 12 560 Litern Oktagonlauge kamen im ganzen zur Operation:

469,7 kg $CaCl^2O^6$
1512,2 - $CaCl^2$
331,5 - KCl.

Das Calciumchlorat hätte günstigstenfalls $\frac{245}{207} \cdot 469{,}7$ kg od. 555,0 kg $KClO^3$ liefern können.

Statt dessen wurden aber nur erhalten:

In den Rohkrystallen	243,8 kg $KClO^3$
In der Mutterlauge 3757 × 15,25 =	57,3 - -
oder im ganzen . . =	301,1 kg $KClO^3$.

Das Deficit betrug also 254,8 kg oder 45,8 % der theoretischen Menge.

Diese Berechnung genügte aber nicht, denn es konnte ja von den Rohkrystallen oder von der Lauge etwas verloren gegangen sein. Daher mufste das Verhältnis von Chlorid zu Chlorat in der eingedampften Lauge aufgesucht werden.

Der Gesamtgehalt von Chloriden ausgedrückt als $CaCl^2$ betrug in der Mutterlauge 3757 × 488,4 oder 1834,0 kg $CaCl^2$. Hiervon war jedoch diejenige Menge $CaCl^2$ abzuziehen, welche der in dem zugesetzten Chlorkalium enthaltenen Menge von KCl äquivalent ist. An Chlorkalium wurde zugefügt: 368,3 kg zu 90 % KCl = 331,5 kg KCl. Dieselben enthalten so viel Chlor wie

247 kg $CaCl^2$. Zieht man diese Menge ab, so bleibt diejenige Menge $CaCl^2$ übrig, welche schon ursprünglich in der Lauge vorhanden war, plus derjenigen, welche während des Einkochens durch Zersetzung von Chlorat unter Entbindung von Chlor und Sauerstoff entstanden ist, nämlich:

$$\begin{array}{r} 1834{,}9 \text{ kg} \\ -\ 247{,}0 \ \text{-} \\ \hline =\ 1587{,}9 \text{ kg } CaCl^2. \end{array}$$

Als Resultat der Einkochung ergab sich also das Verhältnis von:

$$1587{,}9 \text{ kg } CaCl^2 : 301{,}1 \text{ kg } KClO^3.$$

Um die Äquivalenz mit dem $CaCl^2O^6$ herzustellen, muſs man das Mol. des Kaliumchlorats verdoppeln zu $K^2Cl^2O^6$. Dividiert man durch 111 resp. 245, so erhält man das Molekülverhältnis von 11,6 : 1.

Anfänglich war das Verhältnis von Chlorid zu Chlorat wie 6,0 : 1.

Berechnung des Chlorat-Verlustes aus den Proportionen.

Bezeichnet man allgemein das anfängliche Verhältnis mit A : 1 und das nach dem Einkochen gefundene mit B : 1, so kann man unter der Annahme, daſs für je 1 Mol. Chlorat, welches zersetzt worden ist, 1 Mol. Chlorid entstanden ist, den prozentischen Verlust auf folgende Weise in Bezug auf die Anfangsmenge berechnen: Multipliziert man das erste Verhältnis mit 100 und bezeichnet mit x die Procentmenge des zersetzten Chlorats, so hat man die Gleichung:

$$100\,A + x \quad : \quad 100 - x = B : 1$$

$$x = \frac{(B-A)\,.\,100}{B+1}$$

In dem vorliegenden Falle war A = 6,0 und B = 11,6; also betrug der Verlust an Chlorat 44,4 % der ursprünglichen Menge.

Zog man es vor, die Ausbeute an Kaliumchlorat nicht auf das ursprüngliche Calciumchlorat, sondern auf die Quantität des angewendeten Chlorkaliums zu beziehen, so hatte man die Zahlen:

331,5 kg K Cl hätten liefern sollen . .	545 kg $KClO^3$
Erhalten wurden nur im ganzen . . .	301,1 - -
also sind zerstört worden . . .	243,9 kg $KClO^3$

oder 44,7 % der erwarteten Menge.

Dies heiſst also auch, daſs von der angewandten Menge Chlorkalium 44,7 % sich in der Mutterlauge als K Cl vorfinden muſsten.

Da sich 3757 Liter Mutterlauge ergeben hatten, so kam auf 1 Liter derselben

$$\frac{0{,}447 \times 331{,}5 \times 1000}{3757} = 39{,}4 \text{ g } KCl$$

gegen 35,5 g, die thatsächlich in der Mutterlauge gefunden wurden. Die mangelnde Übereinstimmung erklärte sich aus der Ungenauigkeit sämtlicher Messungen und Wägungen, der Schwierigkeit des richtigen Musterziehens und den beiden Annahmen, daſs das Chlorkalium 90 % KCl und die Rohkrystalle 80 % $KClO^3$ enthalten hätten, während vielleicht jene Zahl etwas zu hoch, diese etwas zu niedrig gegriffen war.

Kürzeste Berechnung des Chloratverlustes.

Die einfachste und schnellste Methode, um den Chloratverlust während des Eindampfens zu finden, ist jedoch folgende, bei der man gar nicht nötig hat, die Mengen der Chloride und Chlorate auszurechnen, noch auch Wägungen und Messungen im groſsen vorzunehmen:

Man braucht nur folgende drei Stücke zu wissen:

1. Proportion von Chlorid zu Chlorat in der Chloratrohlauge,
2. Quantität des zugefügten Chlorkaliums, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch erforderlichen Menge,
3. und die Proportion von Gesamtchloriden zu Gesamtchloraten in der eingedampften noch heiſsen Lauge.

Zur Bestimmung der letzteren Proportion kann man während des Abflieſsens der heiſsen eingekochten Lauge nach den Krystallisierkästen ein Muster derselben ziehen und, um das Auskrystallisieren des $KClO^3$ zu verhüten, dasselbe sofort in eine gröſsere Menge Wasser gieſsen und dann wie Oktagonlauge untersuchen. Ohne die betreffenden Calcium- und Kaliumsalze auszurechnen, kann man sofort die gesuchte Proportion finden, indem man die Anzahl der Gramme DES, die durch ein gewisses Volumen der Lösung oxydiert wird, mit 4,2500 multipliziert und mit dem Produkt in die Anzahl der Kubikcentimeter Silberlösung dividiert, welche dasselbe Volumen der Lösung verbraucht.

In dem vorliegenden Falle hatte man folgende Zahlen: die Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$ war in der Oktagonlauge wie **6,0 : 1**.

An 90 %igem Chlorkalium wurden zugegeben 368,8 kg oder **98,1 %** der theoretisch erforderlichen Menge.

Die Proportion von Total-Chlorid : Total-Chlorat nach dem Einkochen war **13,44 : 1**, denn es wurden erhalten:

Total-Chloride in der Mutterlauge . . . . = 1834,9 kg $CaCl^2$
Total-Chlorate in Rohkrystallen u. Mutterlauge = 301,1 kg $KClO^3$.

Dividierte man, um die relativen Anzahlen der Moleküle zu erhalten, durch die Äquivalente 111 resp. 245, so erhielt man die Quotienten 16,53 und 1,23, welche sich verhielten wie 13,44 : 1.

Wenn man nur 98,1 % der theoretisch erforderlichen Menge KCl zufügte, so hieſs das, daſs man an KCl nicht das Äquivalent des vorhandenen Calciumchlorats anwendete, sondern nur 0,981 des Äquivalents, und um so viel wurden gleichzeitig die schon vorhandenen Chloride vermehrt. Die Oktagonlauge enthielt also ursprünglich und nach Zufügen des Chlorkaliums folgende Proportion von Chloriden zu Chloraten:

$$\begin{array}{r} 6{,}0 : 1 \\ +\ 0{,}981 \\ \hline = 6{,}981 : 1. \end{array}$$

Nach dem Eindampfen war dieselbe übergegangen in 13,44 : 1; also betrug der Verlust an Chlorat während des Eindampfens — indem man A = 6,981 und B = 13,44 setzt — nach der Formel;

$$x = \frac{(B - A)\,100}{B + 1}$$

$$x = 44{,}7\ \%$$

der ursprünglich vorhandenen Menge an Chlorat.

Während man im ganzen Chloratprozeſs — nach dem Salzsäureverbrauch berechnet — gewöhnlich nur einen Verlust von wenig über 30 % erlitt, war in diesem besprochenen abnormen Falle durch zu weites Eindampfen der ersten Lauge allein schon ein Verlust von über 40 % verursacht worden. Die Eindampfung war gleich in **einer** Operation so weit getrieben, daſs die Mutterlauge die Stärke der zum zweitenmale nach Trennung von den Rohkrystallen, gesondert eingedampften Mutterlauge erhielt. Der Nachteil bestand in folgendem:

Nachteile zu starker Erster Einkochung.

Hätte man bloſs bis zu 58° oder 60° Tw. eingedampft, so würde man eine viel gröſsere Ausbeute an Rohkrystallen erhalten haben und die Zersetzung des Chlorats während der zweiten Einkochung der Mutterlauge würde sich nur auf einen Teil der noch in der Mutterlauge gelöst verbliebenen Menge an Chlorat erstreckt haben. Die Mutterlauge von 60° Tw. enthielt allerdings mehr $KClO^3$ gelöst als diejenige von 74° Tw., und über die Gröſse des Chloratverlustes während des zweiten Einkochens der Mutterlauge war nichts bekannt; man konnte aber annehmen, daſs, da die Mutterlauge von 60° Tw. allein eine viel verdünntere

Chloratlösung darstellte, als wenn sie noch alle Rohkrystalle in Auflösung enthielt, trotz des höheren Siedepunktes sich ein kleinerer prozentischer Anteil des vorhandenen Chlorats zersetzte. Und dieser kleinere prozentische Anteil, welcher sich während des Einkochens von 60° auf 74° Tw. zersetzt hatte, bezog sich nur auf die noch in der Mutterlauge von 60° Tw. gelöste Chloratmenge. Es war daher absolut notwendig, die Eindampfung in zwei gesonderten Operationen vorzunehmen und zwischenein die Rohkrystalle zu entfernen.

Chloratverlust in „roter Einkochung".

In einem anderen Falle wurde eine durch Kalkzusatz alkalisch gemachte, sogenannte „rote Einkochung" in derselben Weise untersucht und, so weit die verloren gegangenen Resultate eine Angabe zulassen, ein Chloratverlust während des Eindampfens bis zu 58° Tw. von nur 6 bis 7 % gefunden.

Im Durchschnitt durfte man denselben zu 10 bis 20 % annehmen.

Bodensatz der Eindampfpfanne.

Der braune Schlamm aus den Eindampfpfannen, welcher sich wochenlang angesammelt hatte und daher von vielen Operationen herrührte, wurde so lange mit Wasser und Dampf behandelt, bis man sicher sein konnte, daß alles auskrystallisierte $KClO^3$ in Lösung gegangen war. Nach mäßigem Abkühlen und Klärenlassen wurde dabei nach einer Analyse vom Mai 1873 eine Lauge von 40° Tw. erhalten, welche in 1 Liter enthielt:

$KClO^3$	= 40,780 g [= 12,983 g K]	} = 37,6 g $CaCl^2O^6$	
$CaCl^2O^6$	= 3,149 g		
$CaCl^2$	= 222,000 g	} = 225,0 g $CaCl^2$	
$MgCl^2$	= 2,850 g		
H^2O	= 931,227 g		
	1200,000 g.		

Das Verhältnis der Gesamt-Chloride zu Gesamt-Chloraten war wie 11,16 : 1.

Dieser Lösung war durch Krystallisation kein Kaliumchlorat entzogen worden, sie stellte also die durchschnittliche Mischung einer großen Anzahl von Einkochungen dar. Allerdings hatte diese Mischung durch die lange Berührung mit den Oxyden des Eisens und des Mangans in dem Schlamm und namentlich während des Aufkochens mit Wasserdampf noch einen weiteren Chloratverlust erfahren.

Dem Gehalt der Lauge von $CaCl^2O^6$ entsprach erfahrungsmäßig eine Reduktion der theoretisch erforderlichen Menge von Chlorkalium auf 85 %. Nahm man die durchschnittliche Pro-

portion von $Ca\,Cl^2 : Ca\,Cl^2O^6$ in der Oktagonlauge zu 5,5 : 1 an,
so ging dieselbe durch Zufügen des Chlorkaliums über in

$$\begin{array}{r} 5{,}50 : 1 \\ +\ 0{,}85 \\ \hline 6{,}35 : 1. \end{array}$$

Da die Schlammlauge die Proportion 11,16 : 1 zeigte, so hatte
für den der Schlammlauge entsprechenden Anteil der ursprüng-
lichen Oktagonlauge ein Chloratverlust von 40,1 % stattgefunden,
berechnet aus der Formel $x = \frac{(B-A) \cdot 100}{B+1}$, wenn man darin
A = 6,85 nur B = 11,16 setzte. An diesem Verluste nahm aber die
grofse Hauptmasse der eingedampften Lauge blofs mit 10 bis 20 %
teil, während nur der in den Pfannen zurückgebliebene Schlamm-
rest während des Stehens und Dämpfens noch den weiteren Ver-
lust bis zur Höhe von 40 % erlitt.

Normalstärke der ersten Einkochung

In der ersten Einkochung dampfte man die Chloratrohlauge
mit Chlorkalium bis zu einer Stärke ein von

im Winter 58 bis 64° Tw.,
im Sommer 62 bis 68° Tw.

Diese Grenzen waren so weit gesteckt, um den häufiger vor-
kommenden speciellen Verhältnissen gerecht zu werden. Anfangs
der siebziger Jahre, als man Einkochungen von verschiedenen
Quantitäten von Oktagonlauge vornahm, hielt man sich enger an
die Stärke von 58 bis 60° Tw. im Winter und 59 bis 62° Tw. im
Sommer, und behielt diese Norm auch bei, als man Einkochungen
von immer 12 560 Litern einführte. Als man aber dazu überging,
in denselben Pfannen Einkochungen von 14 300 Litern zu machen,
mufste man mitunter etwas weiter eindampfen, namentlich auch,
um die alten Krystallisierkasten noch fortgebrauchen zu können.
War eine Pfanne nicht gereinigt worden, und mufste zu dem
Schlamm der vorhergehenden Einkockung die neue Lauge auf-
nehmen, so war der Pfannenraum durch den Rückstand beschränkt,
und man mufste etwas stärker eindampfen, trotzdem man gerade
unter solchen Umständen die Eindampfung so bald als nur irgend
möglich hätte beendigen sollen, um das Chlorat der zerstörenden
Wirkungen der Oxyde des Eisens und Mangans zu entziehen.
Andererseits begnügte man sich bei den Pfannen mit schlechtem
Zuge mit einem nur eben hinreichenden Grade der Eindampfung.
Im allgemeinen war das Ziel, eine erste Mutterlauge zu erhalten,
deren Dichte wenig von 60° Tw. abwich, im Sommer etwas stär-

ker und im Winter etwas schwächer war. Eine solche erste Mutterlauge von 60° Tw. enthielt im Januar 1873 in 1 Liter:

34,90 g $KClO^3$
16,67 g K im Überschuſs als KCl,

wobei die theoretisch erforderliche Menge Chlorkalium angewendet worden war.

Zusammensetzung der Rohkrystalle.

Die Zusammensetzung der Rohkrystalle hing ganz davon ab, wie gut sie gewaschen waren und wie lange Zeit sie gehabt hatten, um abzutropfen. Vor Anwendung der Centrifuge enthielten die eigentlichen Rohkrystalle im Durchschnitt:

78—82 % $KClO^3$
3— 4 % $CaCl^2$,

und der Rest bestand aus Wasser und geringen Mengen von kohlensaurem Kalk, Gips und Eisenoxyd.

Das Durchschnittsmuster von einer Woche im April 1873 enthielt:

82,31 % $KClO^3$
4,59 - $CaCl^2$
10,40 - H^2O
2,30 - sonstige Verunreinigungen durch Differenz

100,00 %.

Die schmutzigen Mutterlaugenkrystalle gaben umkrystallisiert ausgezeichnete Rohkrystalle. Dieselben waren etwas grobkörniger als die gewöhnlichen Rohkrystalle, lieſsen sich besser waschen und tropften auch besser ab. Ein Muster solcher Krystalle vom Juni 1873 enthielt:

88,33 % $KClO^3$
2,44 - $CaCl_2$
9,23 - H^2O und sonstiges durch Differenz

100,00 %.

Seitdem im Anfang des Jahres 1881 eine Centrifuge zum Waschen der Rohkrystalle benutzt wurde, konnte man den Gehalt derselben in dem Zustande, wie sie gewogen und zum Umkrystallisieren nach dem Krystallhause gebracht wurden, im Durchschnitt zu 84 bis 88 % $KClO^3$ und 2 % $CaCl^2$ annehmen.

Auch die reineren Portionen der schmutzigen Mutterlaugenkrystalle konnte man mit der Centrifuge derart waschen, daſs dieselben mit einem Gehalt von 78 bis 80 % $KClO^3$, 2 bis 3 % $CaCl^2$ und 2 bis 3 % Fe^2O^3, Gips und kohlensaurem Kalk sofort

als Rohkrystalle verwendet werden konnten. Man ersparte dadurch die ganze Operation des Umkrystallisierens und den dabei unvermeidlichen Verlust. Ein Versuch vom Februar 1881 gab folgendes Resultat: 2 Eimer voll Mutterlaugenkrystalle, also etwa 24 Liter, wurden in die Centrifuge gethan und mit 36 Litern Wasser gewaschen. Das ablaufende Waschwasser hatte 6° Tw.; 10 ccm davon oxydierten 0,58 g DES und verbrauchten 1,0 ccm Silberlösung. Die Proportion von Chlorid zu Chlorat war daher 0,77 : 1. Es war also bereits mehr Chlorat in Lösung gegangen, als Chlorid ausgespült wurde. Und dies genügte für das Waschen der Rohkrystalle vollständig.

Ausbeute an Rohkrystallen.

Über die Ausbeute an Rohkrystallen ist folgendes zu bemerken. Es sollten liefern:

100 kg K Cl . . . . $\frac{122{,}5}{74{,}5} . 100$ oder 164,4 kg $KClO^3$

100 kg Chlorkalium zu 90 % K Cl $\frac{122{,}5}{74{,}5} . 90$ oder 148 kg $KClO^3$.

Endlich sollen 100 kg Chlorkalium von 90 % K Cl $148 . \frac{100}{82}$

oder 180,5 kg Rohkrystalle von 82 % $KClO^3$ ergeben, wenn nämlich kein $KClO^3$ mehr in der Mutterlauge gelöst bliebe. Nun blieben aber von einer Einkochung rund 5700 Liter erster Mutterlauge mit einem Gehalt von etwa 35 g $KClO^3$ im Liter übrig, mithin verblieben ca. 200 kg $KClO^3$ in der Mutterlauge gelöst. Die Ausbeute an $KClO^3$ von einer Einkochung wechselte von 450 bis 550 kg $KClO^3$ in Form von Rohkrystallen. Demnach erhielt man von je 100 kg überhaupt vorhandenen Kaliumchlorats:

in Form von Rohkrystallen 69 kg bis 74 kg $KClO^3$
in der Mutterlauge gelöst 31 kg bis 26 kg $KClO^3$,

oder für je 100 kg $KClO^3$, welche in Form von Rohkrystallen erhalten wurden, blieben 44 kg bis 36 kg $KClO^3$ in der Mutterlauge zurück. Rechnete man nur $^1/_3$, so sollten 100 kg rohes Chlorkalium von 90 % K Cl 120 kg Rohkrystalle von 82 % $KClO^3$ liefern. Dies Verhältnis galt als Regel. Man war mit diesem Ertrage zufrieden, aber man konnte denselben vergrößern durch Benutzung der Fingerzeige, welche eine Kritik des Mutterlaugenchlorentwicklers darbot, wie später gezeigt werden wird. Die wirklich erhaltenen Mengen sind für mehrere Jahre in folgender Tabelle zusammengestellt:

Rohkrystalle.

Pro 100 kg Chlorkalium von 90—92 % K Cl wurden gewonnen:

Zeiten	1873	1874	1875	1876	1877	Durchschnitte
	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Januar, Februar und März . .	128,2	142,6	132,4	136,5	137,6	131,4
April, Mai und Juni	136,8	135,4	135,0	119,1	131,2	131,6
Juli, August und September .	135,0	127,5	120,3	130,8	—	128,1
Oktober, November u. December	132,8	140,8	133,5	138,5	—	136,3
Jahresdurchschnitte	133,8	136,5	128,0	131,8	—	131,8 / 132,6

Mittel = 132,2

Diese Quantitäten umschliefsen auch die Mutterlaugenkrystalle des Oktagonhauses und des Krystall- und Chlorathauses, wie sie im letzteren zur Auflösung gelangten. Das Mittel aus 4 Jahren: 132,2 kg ergab also gegen die theoretisch mögliche Menge von 180,5 kg eine Ausbeute von 73,2 % oder einen Verlust von Chlorat von 26,8 %.

Zweite Einkochung.

Die erste Mutterlauge wurde, wie früher erwähnt, in einer zweiten Einkochung weiter eingeengt, um dann die sogenannten Mutterlaugenkrystalle abzuscheiden, und zwar verdampfte man im Winter bis zu 72—78° Tw. und im Sommer bis zu 78—85° Tw., kalt gemessen. Bei dem bedeutenden Gehalt der ersten Mutterlauge an $K Cl O^3$ war es wichtig, festzustellen, bis zu welcher Dichte man dieselbe eindampfen müfste, um die gröfste Ausbeute an Mutterlaugenkrystallen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde im September 1877 folgender Versuch im Laboratorium angestellt:

Normalstärke der letzten Mutterlauge.

Eindampfungsversuch der ersten Mutterlauge.

Die benutzte „erste Mutterlauge“ war diejenige einer sogen. „roten Einkochung“ von 13 000 Litern Oktagonlauge unter Zusatz von 457 kg Chlorkalium von 90 % K Cl, zu 6170 Litern von $58^1/_2$° Tw. kalt gemessen. An Rohkrystallen waren 533,4 kg zu 82 % $K Cl O^3$ oder 437,4 kg $K Cl O^3$ daraus gewonnen worden.

Die Zuteilung von Chlorkalium war damals zu etwa 80 % der theoretisch erforderlichen Menge reduziert worden. Nahm man an, dafs die Oktagonlauge ursprünglich zu 5,5 Mol. $Ca Cl^2$ auf je 1 Mol. $Ca Cl^2 O^6$ enthielt, so wurde durch Zufügung von 0,80 Aeq. K Cl das Verhältnis der Chloride zu Chlorat wie:

$$6,3 : 1.$$

Die erste Mutterlauge enthielt in 1 Liter:

33,5 g $KClO^3$

353,0 g $CaCl^2$ (Total-Chloride),

also im ganzen 206,7 kg $KClO^3$ und 2178 kg $CaCl^2$. Um die Proportion nach dem Eindampfen zu erfahren, hatte man also:

Chlorat aus Rohkrystallen = 437,4 kg } = 644,1 kg | : 245 = 1
Chlorat in der Muttterlauge = 206,7 - |
Total-Chloride als $CaCl^2$ berechnet . . = 2178 - | : 111 = 7,45.

Das gesuchte Molekularverhältnis nach dem Eindampfen war also 7,45 : 1.

Setzte man nun A = 6,8 und B = 7,45, so ergab sich aus der Formel:

$$x = \frac{(B-A) \cdot 100}{B+1}$$

ein Verlust an Chlorat während des Eindampfens von

13,6 %

der ursprünglichen Menge.

Diese erste Mutterlauge, welche noch eine rote Färbung besafs, kalt gemessen 58½° Tw. oder zum Kochen erhitzt 52½° Tw. zeigte, wurde staffelweise in einer Porzellanschale weiter eingedampft bis zu einer Dichte von heifs 79 und kalt 85° Tw. Während der Zeit wurden 25 Muster gezogen zum Krystallisierenlassen, aber nur in 6 davon die in Krystallform erhaltene Menge von $KClO^3$ gewogen, zwei weitere Proben mifsglückten. Vier andere Muster wurden wieder erwärmt, um die Krystalle wieder aufzulösen: die heifse Lösung wurde dann analysiert. Fünf Muster endlich wurden benutzt, um die über den Krystallen verbleibende kalte Mutterlauge zu untersuchen, so dafs von den 25 Mustern im ganzen 14 zu analytischen Zwecken benutzt wurden. Die Werte für die dazwischen liegenden Muster wurden durch graphische Interpolation ermittelt. Die Resultate sind in umstehender Tabelle zusammengestellt:

Einige der Zahlenreihen, nämlich die Kolonnen 7, 11, 12, 13 und 14 sind auf Tafel V, Fig. 65, graphisch dargestellt, um von dem ungefähren Verlauf derselben eine Anschauung zu gewinnen. Die Tafel enthält noch eine Kurve für den Gehalt von KCl in der kalten Mutterlauge, welche in die Tabelle nicht aufgenommen worden ist.*)

*) Durch die Verkleinerung hat jede Kurve eine andere Längeneinheit für ihre Ordinaten erhalten.

Zunächst war auffallend, daſs die Quantitäten des $KClO^3$, welche bei zunehmender Konzentration auskrystallisierten, eine Bocklinie, Kurve 7, beschrieben, mit dem Maximum bei 74° Tw. kalt gemessen, und daſs infolgedessen der in der Mutterlauge gelöst verbliebene Rest von $KClO^3$ an dieser Stelle, Kurve 11, ein

° Twaddel der heiſsen Mutterlauge	1 ccm der heiſsen Mutterlauge wog Gramme:	° korrigiertes Twaddel der kalten Mutterlauge	1 ccm der kalten Mutterlauge wog Gramme:	Volumen des Musters in ccm kalt gemessen	Gewicht des auskrystallisierten $KClO^3$ in Grammen	Gramme $KClO^3$-Krystalle, welche 1000 ccm Lauge geliefert haben würden	Die Krystalle in der Mutterlauge wieder aufgelöst; die heiſse Lösung ergab:			Die kalte Mutterlauge enthielt in 1 Liter: Gramme:			
							1 ccm der heiſsen Lösung oxydierte Gramme DES	1 ccm der heiſsen Lösung verbrauchte ccm Silberlösung	Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6 = : 1$ gesetzt	Alles Chlorat als $KClO^3$ gesetzt	Alles Chlorid als $CaCl^2$ berechnet	Gesamtkalium	Gramm K im Überschuſs, als KCl vorhanden
52½	1.263	58½	1.293	64	—	—	1.016	63	14.088	33.5	358	13.15	2.46
54	1.270	60	1.300	73		21.4	1.085	65.7	14.5	34.07	366.3	13.48	2.64 A
56	1.280	63	1.315	55		23.9	1.131	69.17	14.5	36.2	386	14.17	2.65
58	1.290	64½	1.323	71	—	24.5	1.200	73	14.01	37.5	405	14.8	2.85
59	1.295	65½	1.328	75		26.6	1.204	74.2	14.6	38.0	414	15.0	2.9
60	1.300	66½	1.333	71	1.990	26.2	1.223	75.4	14.5	38.4	423	15.2	2.93
61	1.305	67	1.335	63		27.40	1.242	76.0	14.6	38.5	433	15.4	3.0
62	1.310	68	1.340	74		27.15	1.230	77.8	14.6	38.75	442	15.80	3.05
63	1.315	68½	1.343	74		28.5	1.276	78.4	14.5	38.8	451	15.00	3.1
64	1.320	70	1.350	63		29.6	1.293	79.3	14.5	38.4	460	15.38	3.15
65	1.325	70½	1.353	64		31.8	1.310	81	14.5	37.76	469	15.9	3.2
66	1.330	72	1.360	81	2.023	32.60	1.327	82	14.5	36.4	478	14.44	3.25
67	1.335	73	1.365	68	—	36.8	1.344	83	14.50	33.90	484.24	14.00	3.3
68	1.340	74	1.370	71	2.765	38.8	1.360	84	14.6	32.07	491.2	13.44	3.34 B
69	1.345	75	1.375	72	2.748	38.17	1.378	85	14.5	34.40	493.95	14.21	3.39
70	1.350	76	1.380	59	2.130*	38.13	1.405	86	14.5	35.4	500	14.64	3.44
71	1.355	77	1.383	67	2.551	38.09	1.413	87	14.5	36.8	506	15.01	3.45
72	1.360	78	1.390	62		38.04	1.424	88	14.6	37.2	512	15.3	3.46
73	1.365	79	1.395	68		38.0	1.444	89	14.5	38.25	518	15.4	3.5
74	1.370	80	1.400	52	1.902*	37.96	1.460	90	14.5	39.0	524	15.94	3.52
75	1.375	81½	1.408	62		37.83	1.478	91	14.5	40.0	530	16.26	3.53
76	1.380	82½	1.413	58		37.89	1.493	92	14.5	41.0	536	16.50	3.54
77	1.385*	84	1.420	67		37.50	1.517	93	14.6	41.4	543.1	16.80	3.56 C
78	1.390	85	1.425	58	2.157	37.09	1.532	94	14.5	42.8	550	17.2	3.6
79	1.395	85	1.425	52	—	36.90	1.546	95	14.8	43.7	556	17.41	3.7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

* Versuche miſsglückt durch Temperaturzunahme im Laboratorium.

Minimum hatte. Aus demselben Grunde zeigte auch die Kurve 13 des Gesamtkaliumchlorates an dieser Stelle eine Einsenkung, weil der Gehalt von K Cl, Kurve 14, nahezu als gerade Linie verlief. Die Kolonne 12 — oder für die heifse Lauge auch die Kolonne 9 — welche alle Chloride als $Ca\,Cl^2$ berechnet enthält, könnte dazu benutzt werden, um die Volumenverminderung der Lauge während des Einkochens zu berechnen. Und zwar könnte dies deshalb geschehen, weil während des Einkochens in der Porzellanschale keine Zersetzung von Chlorat unter Bildung von Chlorid stattfand, wie Kolonne 10 bewies. Die Proportion von Chlorid zu Chlorat in der kalten Mutterlauge nach Entfernung des auskrystallisierten $K\,Cl\,O^3$, blieb natürlich nicht konstant, ist aber nur für die drei Fälle A, B und C ausgerechnet worden. Ein Liter der kalten Mutterlauge enthielt:

	A	B	C
$K\,Cl\,O^3$ . . . . =	34,37 g	32,07 g	41,60 g
K Cl . . . . . =	4,85 -	6,40 -	6,80 -
$Ca\,Cl^2$ . . . . =	362,70 -	486,40 -	538,00 -
Proportion . . =	23,6 : 1	32,88 : 1	28,6 : 1.

Während des Eindampfens der Lauge blieb ihre rote Farbe noch bis zum Twaddel 66° heifs gemessen sichtbar und ging dann in ganz blasses Hellgelb über. Beim Twaddel 77° heifs gemessen blieb die Temperatur des Siedepunktes eine Zeitlang konstant und das Steigen des Twaddels verlangsamte sich. Die Siedepunkte während der letzten Grade waren folgende:

°Twaddel heifs	°Twaddel kalt	Siedepunkte
76	82,5	108° C.
77	84	109 -
77,6	84,5	110 -
78	85	112 -
79	85	113 -

Der Versuch lehrte also folgendes: Wenn man stets nur solche erste Mutterlauge erhielte, wie sie zum Versuche benutzt wurde und man im grofsen ebenfalls in Porzellangefäfsen eindampfen könnte, und alle sonstigen Bedingungen in Bezug auf Raum, Zeit und Temperatur zur Auswahl hätte, so würde man am vorteilhaftesten nur bis zum Twaddel 68 oder 69° heifs, oder

74—75° Tw. kalt gemessen eindampfen und dann aus einem gegebenen Volumen der so weit eingedampften Lauge die gröfstmögliche Ausbeute von $KClO^3$ in krystallisierter Form erhalten. Während der kalten Monate konnte man diese Regel auch im grofsen und ganzen einhalten, aber während der wärmeren Zeit schien sich der ganze Kurvenkomplex der Tafel V nach der Seite der stärkeren Konzentration um einige Grade Twaddel zu verschieben, so dafs man es hier geboten erachtete, die Mutterlauge selbst bis über 80° Tw., kalt gemessen, einzudampfen. Ein anderer Grund für stärkere Konzentration lag darin, dafs die Mutterlauge seit Einführung des Mutterlaugen-Chlorentwicklers zu einem Chlorspeicher wurde, in welchem man das unvermeidlich in Lösung bleibende Kaliumchlorat durch Calciumchlorat zu ersetzen suchte, indem man die bei den Einkochungen zuzusetzende Chlorkaliummenge reduzierte. Eine solche Mutterlauge, welche viel $CaCl^2O^6$ enthielt, wurde namentlich im Sommer bis 80° Tw. und gelegentlich auch darüber eingedampft, weil sie bei geringerer Konzentration eine gar zu dürftige Ausbeute an Krystallen lieferte.

Analyse der Mutterlauge.

Die chemische Untersuchung der Mutterlauge geschah auf folgende Weise: War dieselbe durch suspendiertes Eisenoxyd trübe, so wurde sie zunächst abfiltriert, sonst konnte sie auch sofort in Angriff genommen werden. 20 ccm derselben wurden zu 200 ccm verdünnt; 10 ccm daraus (also 1 ccm Mutterlauge) wurden mit 1,2 bis 1,3 g DES (Mol. = 392) behandelt und der Überschufs mit Chamäleonlösung zurücktitriert.

$$1 \text{ g DES } (392) = 0{,}0520833 \text{ g } KClO^3$$
$$= 0{,}044005 \text{ g } CaCl^2O^6.$$

Mitunter machte man diese Bestimmung auch mit dem einfachen schwefelsauren Eisenoxydul, $FeSO^4 + 7\,aq$ (Mol. = 278), in ganz ähnlicher Weise:

$$1 \text{ g } FeSO^4 + 7\,aq = 0{,}07344 \text{ g } KClO^3.$$

Endlich benutzte man auch zur Kontrolle noch eine andere Methode: Ein gemessenes Volumen der Mutterlauge wurde durch HCl zersetzt und das dabei entwickelte Chlor in eine Vorlage mit Vierzigstel-Normallösung von arseniger Säure überdestilliert; der Überschufs an arseniger Säure wurde dann mit Jodlösung zurücktitriert:

$$1 \text{ ccm } \frac{\text{Normal}}{40} \text{ Arsenigsäurelösung} = 0{,}00204107 \text{ g } KClO^3$$

(nämlich = $^1/_{60}$ Mol),

denn da 1 Mol. $KClO^3$ 6 Mol. Chlor liefert:

$$KClO^3 + 6\,HCl = 6\,Cl + 3\,H^2 + KCl$$

und die Arsenigsäurelösung für $^1/_4$ Mol. As^2O^3 ein Mol. Cl gebrauchte, um zu As^2O^5 oxydiert zu werden, so zeigt $^1/_4$ Mol. As^2O^3, d. h. 1 ccm der Normallösung $^1/_6$ Mol. $KClO^3$ an.

5 ccm aus der Maſsflasche (also 0,5 ccm Mutterlauge) wurden mit Kaliumchromat als Indikator mit Silberlösung titriert (17 g $AgNO^3$ im Liter):

$$1 \text{ ccm Silberlösung} = 0{,}00555 \text{ g } CaCl^2.$$

10 ccm der Mutterlauge, direkt abgemessen, wurden in etwa 100 ccm einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid einlaufen gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich der Niederschlag abgesetzt, und die darüber stehende klare Flüssigkeit muſste die Farbe des überschüssigen Platinchlorids zeigen. Erschien die Farbe zu schwach, so wurde noch mehr Platinchlorid zugefügt. Nach 12 bis 24 Stunden wurde das Kaliumplatinchlorid (Mol. 489) auf ein tariertes Filter abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen, bis ein Tropfen auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlieſs, bei 110° C. im Luftbade getrocknet und gewogen.

$$1 \text{ g } K^2PtCl^6 = 0{,}1605 \text{ g } K$$
$$= 0{,}50102 \text{ g } KClO^3$$
$$1 \text{ g } KClO^3 = 0{,}3184 \text{ g } K.$$

Bei genaueren Analysen wurde j e d e Bestimmung, für gewöhnlich aber nur die Kaliumbestimmung zweimal ausgeführt und das Mittel genommen.

Es traten in der Regel zwei Fälle ein: Entweder wurde mehr Kalium gefunden, als dem $KClO^3$ entsprach, dann wurde der Überschuſs an K als KCl berechnet:

$$1 \text{ g } K = 1{,}01068 \text{ g } KCl$$

und dessen Äquivalent von dem Gesamt-$CaCl^2$ abgezogen,

$$1 \text{ g } KCl = 0{,}745 \text{ g } CaCl^2,$$

— oder es wurde weniger Kalium gefunden, als dem $KClO^3$ entsprach, dann wurde die gefundene Kaliummenge als $KClO^3$ berechnet:

$$1 \text{ g } K = 3{,}141 \text{ g } KClO^3$$

und von der Gesamtmenge von $KClO^3$ abgezogen. Die Differenz an $KClO^3$ wurde dann als $CaCl^2O^6$ berechnet:

$$1 \text{ g } KClO^3 = 0{,}8449 \text{ g } CaCl^2O^6.$$

In diesem Falle war also ein Mangel an K eingetreten:

$$1 \text{ g } CaCl^2O^6 = 0{,}377 \text{ g } K.$$

Grenzfall.

Nur einmal trat der Grenzfall ein, daſs genau so viel K gefunden wurde, als dem gefundenen $KClO^3$ entsprach: Es war das Durchschnittsmuster aller Mutterlaugen während der Zeit

vom 1. September bis 3. Oktober 1877; Twaddel 80°. 1 Liter enthielt:

$$\begin{array}{rl} 40{,}44\ \text{g} & KClO^3 \\ 0{,}00\ \text{-} & KCl \\ 0{,}00\ \text{-} & CaCl^2O^6 \\ 512{,}82\ \text{-} & CaCl^2 \\ 846{,}74\ \text{-} & H^2O \\ \hline 1400{,}00\ \text{g.} & \end{array}$$

Man hatte während der genannten Zeit im Durchschnitt 86 % der theoretisch erforderlichen Menge an Chlorkalium angewendet.

Musterziehung.

Von der letzten Mutterlauge zog man in folgender Weise Durchschnittsmuster: Von jedem Kühler, welcher entleert wurde, um die Krystalle herauszunehmen, indem man entweder die Mutterlauge einfach fortlaufen liefs, wie bis 1877, oder indem man dieselbe zum Mutterlaugen-Chlorentwickler pumpte, wurde ein kleines Muster gezogen; alle Muster einer Woche wurden miteinander vermischt und die Mischung wurde analysiert. Häufig aber wurden zur Kontrolle auch noch specielle Muster von einzelnen Kühlern entnommen.

Die äufsersten Grenzen, welche je beobachtet wurden, lagen bei 70° Tw. und 92° Tw. Der Gehalt an Chlorat in jener Lauge betrug 19,0 g $KClO^3$, in dieser 54,70 g als $KClO^3$ gerechnet. Der Gehalt der Laugen von derselben Dichtigkeit wechselte mit den Jahreszeiten, so dafs z. B. Laugen von 74° Tw. erhalten wurden, welche im Winter 20 g $KClO^3$, im Sommer aber 40 g $KClO^3$ enthielten. Um aus der grofsen Anzahl der vorliegenden Analysen ein klares Bild von der Zusammensetzung der Mutterlauge zu erhalten, sind in folgender Tabelle die Jahresdurchschnitte aus zwei Fabriken zusammengestellt:

James Muspratt & Sons in Liverpool:

Jahr	° Twaddel	Gramme pro Liter			
		Total-$CaCl^2$	$KClO^3$	K	K in Überschufs als KCl
1872	75,5	500,2	29,91	14,09	4,57
1873	75	—	26,00	9,94	1,70
1874	77,5	—	28,24	13,08	4,04
1875	78	—	35,10	13,20	2,00
1872—75	76,5	—	29,83	12,57	3,08

James Muspratt & Sons in Widnes:

Jahr	°Twaddel	Gramme pro Liter			
		Total-Ca Cl^2	K Cl O^3	K	K in Überschufs als K Cl
1872	76,0	—	24,11	17,84	10,20
1873	81,4	—	30,78	16,70	7,00
1874	79,7	—	33,47	14,55	3,80
1875	78,8	—	33,80	12,97	2,18
1872—75	79,0	—	30,54	15,58	5,82

Reduktion des Chlorkaliumzusatzes.

Seit dieser Zeit fing man in Widnes an, die bei den Einkochungen zugefügten Chlorkaliummengen zu reduzieren, und die Jahresdurchschnitte von 1876 und 1877 lassen die Wirkung hiervon erkennen: Statt des K Cl trat nun Ca $Cl^2 O^6$ auf:

Jahr	°Twaddel	Gramme pro Liter				
		Ca Cl^2	Total-K Cl O^3	K	Wirkliches K Cl O^3	Ca $Cl^2 O^6$
1876	77,0	504,1	41,09	11,79	36,88	4,21
1877	79	496,1	44,82	11,05	34,70	8,55

Um auch die Wirkung der Jahreszeiten zur Darstellung zu bringen, sind für die folgenden Jahre, 1877 einbegriffen, bis 1881 die Durchschnitte der entsprechenden Quartale zusammengestellt worden:

Jahreszeit	°Twaddel	Gramme pro Liter				
		Ca Cl^2	Total-K Cl O^3	K	Wirkliches K Cl O^3	Ca $Cl^2 O^6$
Januar, Februar u. März 1877—1881	75,8	480,6	40,081	10,017	31,458	7,712
April, Mai und Juni 1877—1880	78,9	493,7	45,701	10,508	33,298	10,590
Juli, August u. Septemb. 1877—1880	80,6	513,5	51,739	12,004	39,711	10,207
Oktbr., Nov. u. Dezemb. 1877—1880	76,5	484,3	39,747	10,288	32,800	7,445
1877—1881	77,9	493,0	44,32	10,674	34,100	8,074

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daſs die Menge des $KClO^3$, welche in der Mutterlauge gelöst bleibt, mit dem Gehalt derselben von überschüssigem $CaCl^2O^6$ zunimmt. Man könnte dies als einen Nachteil auffassen; jedoch der Erfolg lehrte, daſs man mit Benutzung des Mutterlaugenchlorentwicklers auf diese Weise billiger fabrizierte.

Alle täglichen und die wöchentlichen Durchschnittsproben, welche auf diesen Teil der Fabrikation bis zur Herstellung der Rohkrystalle Bezug hatten, wurden in ein Buch eingetragen, welches das „Oktagon-Laugenbuch“ genannt wurde und die Einrichtung umstehender Tabelle besaſs. (Es sind aus mehreren Jahren beliebige Tage herausgegriffen worden):

Krystallhaus.

Die chemische Kontrolle der Arbeit im Krystall- und Chlorathause beschränkte sich auf folgende Punkte:

Um zu sehen, ob die Feinkrystalle in den Drainern genügend gewaschen worden sind, wurden von jedem Drainer nahe dem Boden an zwei Stellen Muster entnommen und etwas über 100°C. im Luftbade getrocknet. 10 g davon wurden in Wasser gelöst, mit Chromat versetzt und mit Silberlösung titriert.

1 ccm Silberlösung = 0,00556 g $CaCl^2$.

Bis zum Mai 1876 durfte das Chlorat 0,0555 % $CaCl^2$ enthalten, seit dieser Zeit nur noch höchstens 0,04 %. Andere Fabriken behaupteten, vollständig chloridfreies Chlorat zu erzeugen, wie z. B. die Auſsiger Fabrik im Jahre 1879.

Da das Auswaschen in den Drainern ziemlich viel Zeit erforderte, so machte man im Februar 1881 den Versuch, hierzu eine Centrifuge zu benutzen:

Versuch mit Centrifuge.

Die ungewaschenen Feinkrystalle, wie sie aus den Krystallisierkästen kamen, enthielten:

8,88 % H^2O
0,30 - $CaCl^2$
90,78 - $KClO^3$ durch Differenz.

100,00 %

oder 0,427 % $CaCl^2$ auf trockene Substanz berechnet. Zwei Eimer voll dieser Krystalle — jeder Eimer etwa 12 Liter enthaltend — wurden in die Maschine gethan, ein Eimer voll Wasser darauf gegossen und centrifugiert. Das Waschwasser floſs mit 8° Tw.

Oktagon-

Datum		No. der Oktagons	° Twaddel	Gramme DES oxydiert durch 1 ccm Lauge	ccm $N/_{10}$ Silberlösung, verbraucht für 1 ccm Lauge	Proportion von $CaCl^2$: $CaCl^2O^6$	kg Chlorkalium	No. der Krystallisierkästen	Ausbeute an kg Rohkrystallen
1872 Septbr.	9	1 u. 3	32	1,22	27,0	5,4 : 1	508	—	—
"	17	4 u. 6	31½ u. 32	1,24	27,8	5,3 : 1	520	—	—
"	27	5 u. 7	31½ u. 32	1,07	23,8	5,2 : 1	406	—	—
Oktober	29	4 u. 6	30	1,13	24,2	5,0 : 1	432	—	—
Novbr.	20	2 u. 3	27½ u. 31	0,89	24,4	6,4 : 1	394	—	—
"	21	5 u. 7	27	1,00	23,6	5,5 : 1	444	—	—
"	22	4 u. 6	30½ u. 32½	1,20	27,4	5,4 : 1	521	—	—
1873 April	9	1 u. 3	32½ u. 33½	1,25	29,0	5,4 : 1	533	4	521
"	10	5 u. 7	25½	0,95	22,0	5,4 : 1	419	2	546
"	12	4 u. 6	30	1,11	27,0	5,7 : 1	495	10	610
"	"	1 u. 3	31	1,14	27,4	5,6 : 1	495	9	673
"	15	2 u. 3	28	1,06	24,6	5,4 : 1	470	6	622
Juni	18	1 u. 3	30½	1,11	26,4	5,6 : 1	444	4	546
"	24	4 u. 6	28	1,02	24,4	5,6 : 1	406	9	444
Juli	1	4 u. 6	30	1,18	26,6	5,5 : 1	470	6	470
August	8	5 u. 7	33	1,21	29,0	5,6 : 1	508	9	660
"	11	1 u. 3	32	1,11	28,1	5,9 : 1	457	2	660
Novbr.	13	5 u. 7	33	1,21	29,2	5,6 : 1	495	2	699
Dezbr.	18	4 u. 5	30	1,07	25,3	5,4 : 1	432	4	699
1874 Januar	28	6 u. 7	30	1,10	26,0	5,4 : 1	444	7	584
"	"	4 u. 5	30	1,08	25,4	5,4 : 1	432	8	635
März	16	2 u. 3	29	1,07	24,6	5,3 : 1	444	3	711
"	17	5 u. 7	32	1,21	29,0	5,6 : 1	508	4	711
"	18	4 u. 6	29	1,07	26,0	5,5 : 1	444	5	622

ab. Dann wurde noch ein Eimer Wasser langsam während des Drehens aufgegossen. Das zuletzt abfliefsende Waschwasser hatte 6° Tw., 1 ccm davon oxydierte 0,712 g DES und verbrauchte 0,21 ccm Silberlösung*). Die Proportion von Chlorid zu Chlorat war daher 0,07 : 1.

*) Hierbei wurde die kleine Menge Chlorid vernachlässigt, welche schon von vornherein in dem zum Waschen benutzten Wasser enthalten war.

Laugenbuch.

Mutterlaugen		Bemerkungen
° Twaddel	g $KClO^3$ im 1 Liter	
77,5	28,08	Eine Einkochung = 12568 Liter Lauge.
73,5	24,78	Mutterlauge: Durchschnittsmuster vom 30. August bis 12. September. $K = 23_{,29}$; $15_{,27}$ g im Überschufs als K Cl.
78	24,29	Mutterlauge (10 Tage). $20_{,88}$ g K; $13_{,88}$ gr K im Überschufs.
—	—	$3_{,88}$ g $Ca\,Cl^2O^2$ im Liter.
72	18,05	$3_{,88}$ g Hypochlorit im Liter.
—	—	$1_{,29}$ g Hypochlorit im Liter.
76½	20,31	$1_{,82}$ g Hypochlorit im Liter.
—	—	Die Oktagonlauge durch Zufügung von Kalkpulver in den Klärgefäfsen alkalisch gemacht.
72	20,41	
—	—	
72	21,77	
74	21,97	Rohkrystalle: Durchschnittsmuster der letzten Woche: $82_{,43}$ % $KClO^3$, $4_{,00}$ % $CaCl^2$, $10_{,40}$ % Wasser.
89½	51,01	826 kg Mutterlaugenkrystalle: $88_{,33}$ % $KClO^3$, $2_{,44}$ % $CaCl^2$.
92	51,87	
92	54,79	
—	—	876 kg Mutterlaugenkrystalle.
77	46,90	
80	18,74	
80	28,24	
75	21,45	
—	—	
—	—	
75	31,29	
80	38,50	

Die auf diese Weise mit ihrem eigenen Volumen Wasser gewaschenen Krystalle enthielten:

$6_{,010}$ % H^2O
$0_{,067}$ - $Ca\,Cl^2$
$93_{,923}$ - $K\,Cl\,O^3$ durch Differenz

$100_{,000}$ %

oder auf trockene Substanz berechnet $0_{,072}$ % $Ca\,Cl^2$.

Da dieser Chlorcalciumgehalt noch zu hoch war, so wurden die Krystalle herausgenommen und zum Fertigwaschen in einen Drainer gethan.

Die Maschine wurde darauf mit einer neuen Quantität von zwei Eimern voll denselben ungewaschenen Feinkrystallen beschickt, welche wieder in derselben Weise behandelt wurden. Nachdem 2 Eimer Wasser durchgegangen waren, lief das Waschwasser mit $6\frac{1}{2}$° Tw. ab. 1 ccm davon oxydierte 0,849 g DES und erforderte 0,1 ccm Silberlösung. Das Molekularverhältnis von Chlorid zu Chlorat war daher 0,11 : 1.

Dann wurde während des Drehens ein dritter Eimer Wasser aufgegossen: Das Waschwasser zeigte zuletzt 6° Tw.; 1 ccm davon oxydierte 0,851 g DES und verbrauchte 0,12 ccm Silberlösung. Die Proportion war also 0,088 : 1.

Die Krystalle, welche in dieser Weise mit ihrem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen Wasser gewaschen worden waren, enthielten:

5,910 %	H^2O
0,021 -	$CaCl^2$
94,069 -	$KClO^3$ durch Differenz
100,000 %	

oder auf trockene Substanz berechnet 0,022 % $CaCl^2$. Dieselben konnten in diesem Zustande sofort auf die Trockenbetten gebracht werden.

Drainer. Ein Muster derselben Feinkrystalle, welche in gewöhnlicher Weise im Drainer gewaschen worden waren, mit etwa $\frac{3}{4}$ bis höchstens 1 Volumen Wasser, enthielt 0,028 % $CaCl^2$ im trockenen Zustande. Ein anderes Muster von einem anderen Drainer nur 0,017 %.

Beim Waschen der Feinkrystalle handelte es sich nicht darum, blofs die äufserlich haftende Mutterlauge hinauszuschleudern, sondern auch die Mutterlauge, welche zwischen den Lamellen der grofsen, flachen Krystalle eingeschlossen war, und welche nur an den Bruchflächen mit kapillaren Spalten mit dem Waschwasser in Berührung kam, durch eine Art von Osmose zu verdrängen. Das Waschen erforderte daher naturgemäfs eine gewisse Zeit, und konnte dann mit etwa der Hälfte des Wassers bewirkt werden, welches die Centrifuge verlangte. Bei den Rohkrystallen war die Centrifuge am Platze, weil dieselben meistens aus harten, geschlossenen Körnern bestanden, die verhältnismäfsig wenig Mutterlauge umschlossen. Für die Feinkrystalle wurde daher die Centrifuge nicht angewendet, sondern man blieb bei den bewährten Drainern.

Trockenes Chlorat.

Von den Trockenbetten, auf denen ja die Krystalle gut durcheinander gemischt wurden, wurden noch Kontrollmuster gezogen und auf ihren $CaCl^2$-Gehalt geprüft. Gegen Ende des Austrocknungsprozesses nahm man wieder ein Durchschnittsmuster vom ganzen Bett, um dasselbe auf seinen Feuchtigkeitsgehalt zu untersuchen. 10 g wurden in einem Porzellantigel etwas über 100° C getrocknet und dürften nicht mehr als höchstens 0,25 % Wassergehalt ergeben.

Schliefslich wurde noch das gemahlene Chlorat, wie es aus der Mühle kam, ferner in einzelnen Fässern oder sendungsweise auf $CaCl^2$ geprüft.

Die fertigen Chloratkrystalle enthielten im Durchschnitt:

0,20 %	H^2O
99,77 -	$KClO^3$
0,03 -	$CaCl^2$
100,00 %.	

Für das gemahlene Chlorat, welches ja zweimal getrocknet wurde, konnte man folgende Zusammensetzung im Mittel annehmen:

0,15 %	H^2O
99,82 -	$KClO^3$
0,03 -	$CaCl^2$
100,00 %.	

Auf einen etwaigen Bleigehalt wurde das Chlorat nie untersucht[1]). Es kam vor, dafs sich die auf den Trockenbetten ausgebreiteten feuchten Krystalle gelblich färbten, wenn von einem anderen Teile der Fabrik Schwefelwasserstoffgas durch den Wind nach dem Chlorathause geführt wurde. Man konnte diese Erscheinung nur einem geringen Bleigehalt der Feinkrystalle zuschreiben, da ein Eisengehalt sehr viel unwahrscheinlicher war. In solchem Falle mufsten die Krystalle nochmals gewaschen, oder, wenn sie dadurch nicht farblos zu erhalten waren, wieder aufgelöst werden.

Auf einen Gehalt an salpetersaurem Kali wurde das Chlorat ebenfalls nicht untersucht. Vergl. Seite 5 bis 7.

Über die Resultate des Krystall- und Chlorathauses wurde ein Buch geführt, aus welchem hier drei Wochen herausgegriffen sind, um die Einteilung desselben zu erläutern[2]):

---

[1]) Vergleiche Hilger, Wagner's Jahresb. 1871. 446.

[2]) Die Gewichtsangaben sind dabei in Cwts. à 50,8 kg gemacht

Datum 1881		Rohkrystalle vom Oktagenhause	Rohkrystalle im Vorrat	Aufgelöste Menge: Roh-krystalle	Aufgelöste Menge: Mutterlaugen-krystalle von hier	Twaddel vor dem Auflösen	Twaddel nach dem Auflösen	Nummern der Krystallisierkasten	Datum der Herausnahme der Krystalle 1881	
Januar		Cwts.	Cwts.	Cwts.	Cwts.				**Januar**	
Donnerstag	20	12	—	12	—	10	24	13 u. 14	Freitag	28
Freitag	21	11½	—	11½	½	10	24	15 u. 16	"	"
Sonnabend	22	15½*	3½	12	—	10	24	17 u. 18	Sonnabend	29
"	"	13½	5	12	—	10	24	21 u. 22*	Montag	31
Montag	24	11½	4½	12	—	10	24	23 u. 24	"	"
									Februar	
"	"	11½	4	12	—	10	24	19 u. 20	Dienstag	1
Dienstag	25	—	—	4	8	10	24	1 u. 2*	Mittwoch	2
Mittwoch	26	11	—	11	1	10	24	3 u. 4	Dienstag	1
"	"	12	—	12	—	10	24	5 u. 6	Mittwoch	2
Donnerstag	27	11	—	11	1	10	24	7 u. 8	Donnerstag	3
"	"	11½	—	11½	½	10	24	9 u. 10	"	"
Freitag	28	11	—	11	1	10	24	11 u. 12	Freitag	4
"	"	12	—	12	—	10	24	13 u. 14	Sonnabend	5
Sonnabend	29	12½	½	12	—	10	24	15 u. 16	Montag	7
Montag	31	—	—	½	11½	10	24	17 u. 18	"	"
Februar										
Dienstag	1	12½	½	12	—	10	24	21 u. 22	Dienstag	8
"	"	12½	1	12	—	10	24	23 u. 24*	Mittwoch	9
Mittwoch	2	13	2	12	—	10	24	19 u. 20	"	"
"	"	11	1	12	—	10	24	3 u. 4	Donnerstag	10
Donnerstag	3	11	5½	18	—	0	22	1 u. 2	Freitag	11
"	"	11½		12	—	10	24	5 u. 6	Sonnabend	12
Freitag	4	10	3½	3½	8½	10	24	7 u. 8	Montag	14
Sonnabend	5	12	—	12	—	10	24	9 u. 10	Dienstag	15
Montag	7	11	—	12	—	10	24	11 u. 12	"	"
"	"	13*	—	12	—	10	24	13 u. 14	Mittwoch	16
Dienstag	8	12	—	12	—	10	24	15 u. 16	"	"
Mittwoch	9	11	—	11	1	10	24	17 u. 18	Donnerstag	17
"	"	12	—	12	—	10	24	21 u. 22	Freitag	18
Donnerstag	10	10½	—	10½	7½	0	22	23 u. 24	Sonnabend	19
Freitag	11	8	—	8	4	10	24	19 u. 20	Montag	21
Sonnabend	12	12	—	12	—	10	24	1 u. 2	"	"

Chlorat-Haus.

Gepackt		Fortgeschickt		In Vorrat		% Ca Cl² im gemahlenen Chlorat	Bemerkungen
Gemahlen	Krystalle	Gemahlen	Krystalle	Gemahlen	Krystalle		
Cwts.	Cwts.	Cwts.	Cwts.	Cwts.	Cwts.		
3	7	—	—	5	346	0,044	
7	6	—	25	12	327	0,030	
—	13	—	—	12	340	—	* Mutterlaugen-Krystalle. * Kasten 19 und 20 in Reparatur.
5	20	—	60	17	300	0,033	
3	—	20	100	—	200	0,050	* Mutterlauge mit 17° Tw. ausgeschaltet.
5	21	—	—	5	221	0,056	Letzte Woche 90 Cwts. gepackt.
—	8	—	—	5	229	—	
8	10	—	—	13	239	0,028	
—	14	—	—	13	253		
—	19	—	—	13	272	0,028*	* Vom Trockenbett.
2	10	—	—	15	282	0,017	* Mutterlauge hinausgeschickt.
8	11	—	60	23	233	0,011	Letzte Woche 90 Cwts. gepackt.
3	9	—	—	26	242	0,021	
—	8	—	—	26	250	—	
—	14	—	—	26	264	0,033	
—	13	—	—	26	277	—	* Mutterlaugenkrystalle.
9	16	—	—	35	293	—	
—	13	—	—	35	306	—	Letzte Woche 85 Cwts. gepackt.
—	12	—	—	35	318	—	
5	8	—	—	40	326	0,030	
—	10	—	—	40	336	—	

Technische und kommerzielle Kritik der Fabrikation.

Um chlorsaures Kali ökonomisch zu fabrizieren, kommt es in erster Linie darauf an, die teuersten Rohmaterialien: Chlor — oder was dasselbe sagen will: Salzsäure — und Chlorkalium so gut als möglich auszunützen. Denn gerade bei diesen Rohmaterialien kann jede Unregelmäßsigkeit oder ein Versehen empfindliche Verluste verursachen und ist durch direkte Einwirkung des Fabriksleiters eine Sparsamkeit innerhalb gewisser Grenzen möglich. Erst in zweiter Linie kommt der Verbrauch an Kohlen in Betracht. Die Ausgaben für Arbeitslöhne und Reparaturen, für Kalk etc. bilden kleinere Posten.

Chlorkaliumverbrauch.

In England verursachte, da die Salzsäure nur einen geringen Wert hatte, das Chlorkalium die Hauptausgabe in der Fabrikation. Solange man für chlorsaures Kali noch 9 Pence pro Pfund oder 165 Mark pro 100 kg erhielt, wie im Anfang der siebziger Jahre, brauchte man im Chlorkaliumverbrauch nicht sonderlich sparsam zu sein. Als aber der Marktpreis seit Mitte und Ende der siebziger Jahre auf 7 Pence pro Pfund oder 124 Mark pro 100 kg und auf noch weniger zurückging, machte sich das Bedürfnis der Sparsamkeit doch geltend, namentlich auch in Anbetracht der allgemeinen gedrückten Lage der ganzen Alkaliindustrie.

Theoretisch sollten 100 kg Chlorkalium von 90 % K Cl 148 kg Kaliumchlorat ergeben. Man erhielt aber immer erheblich weniger. Bis zum Jahre 1878 liefs man die Mutterlauge als unverwertbar einfach weglaufen. Aber während dieselbe früher einen erheblichen Überschufs an unbenutztem K Cl aufwies, fing man seit April 1877 an, den Chlorkaliumzusatz bei den Einkochungen derart zu reduzieren, dafs statt des K Cl-Überschusses ein solcher von Calciumchlorat in der Mutterlauge verblieb.

Bis zu dieser Reduktion hatte man gewöhnlich die theoretisch erforderliche Menge oder mindestens 95 % derselben angewandt

und damit Resultate erhalten, die, in Jahresdurchschnitten und nach den Quarteln zusammengefaſst, in folgender Tabelle enthalten sind. 100 kg Chlorkalium ergaben:

Zeit	1873	1874	1875	1876	Mittel
	kg	kg	kg	kg	kg
Januar, Februar und März .	90,0	114,9	113,0	104,5	105,6
April, Mai und Juni . . .	116,2	117,8	96,4	91,1	105,3
Juli, August und September	114,0	100,0	106,3	102,0	105,7
Oktober, November u. Dezember	107,1	127,0	93,7	116,7	111,1
Jahresdurchschnitte . .	98,9	107,1	103,5	100,8	106,9 / 102,4

Mittel = 104,7

fertiges Kaliumchlorat. Die Durchschnitte sind nach den wirklich verbrauchten und erhaltenen Gewichtsmengen berechnet. Das Mittel aus diesen 4 Jahren: 104,7 kg zeigte also im Vergleich zu der theoretisch möglichen Menge von 148 kg eine Ausbeute von nur 70,8 % oder einen Chloratverlust von:

29,2 %.

Dieser Verlust setzte sich zusammen aus mechanischen und chemischen Verlusten, welche nicht leicht voneinander zu trennen waren. Bis zum Stadium der Rohkrystalle war ein Verlust von 26,8 % gefunden worden, und dieser Verlust umschloſs schon die Verluste durch Zersetzung von Chlorat während des Eindampfens der Mutterlaugen hüben und drüben. Die Zunahme des Verlustes um 2,4 % während des Umkrystallisierens muſs also wesentlich auf mechanische Ursachen zurückgeführt werden.

Seit Reduktion des Chlorkaliumzusatzes ergaben 100 kg Chlorkalium folgende Mengen an fertigem Chlorat:

Zeit	1877	1878	1879	1880	Mittel
	kg	kg	kg	kg	kg
Januar, Februar und März .	117,1	107,5	122,0	113,7	115,1
April, Mai und Juni . . .	109,7	111,1	115,0	102,0	109,6
Juli, August und September	101,0	109,7	107,5	97,1	103,8
Oktober, November u. Dezember	115,0	113,7	113,7	105,2	111,9
Jahresdurchschnitte . .	110,7	110,5	114,6	104,5	110,1 / 110,1

Mittel = 110,1.

Größte Ausbeute.

Als Durchschnitt aus diesen 4 Jahren war also die Produktion auf 110,1 kg oder auf 74,4 % der theoretischen Größe gehoben worden, während der Verlust auf:

25,6 %

herabgedrückt worden war; allerdings auf Kosten von Chlor oder Salzsäure. Hiermit scheint zugleich die äußerste Grenze der Ökonomie in Bezug auf Chlorkalium erreicht, ja eigentlich schon überschritten zu sein.

Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, daß man im Jahre 1880 bereits von der großen Reduktion des Chlorkaliumzusatzes zurückkehrte zu einem reichlicheren Zusatze. Denn in der Fabrikation von chlorsaurem Kali ist es ja das Hauptziel, chlorsaures Kali zu machen, und erst nebenher Aufgabe, die Mutterlauge so einzurichten, daß sie möglichst geringe Kaliumverluste verursacht und möglichst viel Chlor zu entwickeln imstande ist.

Tabelle
über den Chlorkaliumzusatz bei den Einkochungen.

° Twaddel	1 ccm oxydierte Gramme DES	1 ccm verbrauchte ccm Silberlösung	100–95 %	94—86 %	86—80 %	80—74 %
25	0,94	21,9	9¼	8	7½	7½
25½	0,97	22,4	9½	8¼	7¾	7½
26	1,00	22,9	9¾	8½	7¾	7¾
26½	1,02	23,4	10	8¾	8	7¾
27	1,04	23,9	10¼	9	8	8
27½	1,06	24,4	10¼	9¼	8¼	8
28	1,08	24,8	10½	9½	8½	8
28½	1,10	25,1	10¾	9¾	8¾	8¼
29	1,12	25,4	11	10	9	8¼
29½	1,14	25,8	11¼	10	9¼	8½
30	1,16	26,2	11½	10¼	9½	8½
30½	1,18	26,6	11½	10¼	9½	8¾
31	1,20	27,0	11¾	10½	9¾	8¾
31½	1,22	27,4	12	10½	9¾	9
32	1,24	27,9	12	10¾	10	9
32½	1,25	28,4	12¼	10¾	10	9¼
33	1,26	29,0	12½	11	10¼	9¼
33½	1,27	29,0	12½	11¼	10¼	9½
34	1,28	30,3	12¾	11¼	10½	9½
34½	1,29	31,0	12¾	11½	10¾	9¾
35	1,30	32,0	12¾	11½	11	9¾
35½	1,31	—	13	11¾	11¼	10
1	2	3	4	5	6	7

Vorstehende Tabelle enthält in den Kolonnen 4, 5, 6 und 7 die Quantitäten von Chlorkalium, die zu verschiedenen Zeiten den Einkochungen von je 14 300 Litern Chlorntrohlauge zugefügt wurden, angegeben in Cwts. à 50,8 kg.

Die Kolonnen 1, 2 und 3 enthalten die Twaddel der Laugen, die durchschnittliche Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (DES), welche durch 1 ccm derselben oxydiert, und die durchschnittliche Anzahl der ccm Silberlösung, welche pro 1 ccm Lauge verbraucht wurde. Die übrigen Kolonnen können nach den ihnen entsprechenden Resultaten in den Mutterlaugen und in der Ausbeute an Chlorat in 2 Gruppen geordnet worden, wobei jedoch zu bemerken ist, daſs die Einkochungen erst seit dem Winter 1877 auf 1878 die gleichförmige Gröſse von 14 300 Litern erhielten, vorher aber in den Jahren seit 1874 nur 12 568 Liter maſsen und vor 1874 ganz unregelmäſsige Quantitäten besaſsen. Die Kolonnen 4 und 5 stellen daher nicht die wirklich den damaligen Einkochungen zugesetzten Chlorkaliummengen dar, sondern die von den verschiedenen Volumen auf 14 300 Liter proportional vergröſserten Quantitäten.

Chlorkaliumverbrauch bei den Einkochungen.

Die letzte Mutterlauge zeigte einen	Überschuſs an Kalium		Mangel an Kalium	
Reduktion der theoretisch erforderlichen Chlorkaliummenge auf	(4) % 100—95	(5) % 94—86	(6) % 86—80	(7) % 80—74
Die letzte Mutterlauge enthielt Gramme pro 1 Liter: Kalium im Überschuſs als Chlorkalium	15—5	5—1	0	0
Die letzte Mutterlauge enthielt Gramme pro 1 Liter: Calciumchlorat im Überschuſs	0	0	1—5	5—15
100 kg Chlorkalium ergaben reines Chlorat	kg 95—98	kg 100	kg 100–110	kg 110–120
100 kg fertiges Chlorat erforderten Chlorkalium	kg 105–102	kg 100	kg 100—91	kg 91—83
Zeit der Anwendung . . .	bis 1873	1874–75	1876–78 seit 1880	1879

Der ökonomisch richtigste Chlorkaliumzusatz ist jedenfalls der in der Kolonne (6) zur Darstellung gelangte, mit einer durch-

schnittlichen Reduktion auf 85 % der theoretisch erforderlichen Menge. 100 kg Chlorkalium lieferten unter diesen Umständen nahezu 110 kg reines Chlorat, was einer Ausbeute von 74,3 % oder einem Verlust von 25,7 % entsprach. In diesen unvermeidlichen Verlust hat man sich seit 1880 gefunden. Auch die Resultate anderer, gut geleiteter Fabriken bewegten sich in diesen Zahlen. In Aufsig produzierte man 1879 etwa 2500 kg Kaliumchlorat pro Woche, auch mit Anwendung eines Mutterlaugen-Chlorentwicklers, und verbrauchte 90 kg Chlorkalium pro 100 kg fertigen Chlorats, was einen Verlust von 24,0 % anzeigte.

Angenommen, man verbrauchte zur Produktion von 1000 kg reinem Kaliumchlorat 900 kg Chlorkalium, und es gingen davon 25 % oder 225 kg in irgend einer Gestalt verloren. Die 225 kg Chlorkalium von 90 % KCl enthielten ca. 118 kg Kalium, die mit der letzten Mutterlauge verloren gingen. Pro 1000 kg fertigen Chlorats entfielen ca. 10 000 Liter Mutterlauge; also enthielt im Durchschnitt 1 Liter derselben 11,8 g Kalium, was dem thatsächlich gefundenen Gehalt der Mutterlauge von 1876 bis 1878 ziemlich genau entsprach (Seite 106).

Verwertung der Mutterlauge.

Da es auf keine praktisch ausführbare Weise gelingen wollte, der Mutterlauge ihren Kaliumgehalt zu entziehen, noch auch rationell erschien, denselben unter 10 g K pro Liter hinabzudrücken, weil dann der Gehalt an überschüssigem Calciumchlorat ungebührlich zunahm, so sann man auf Mittel, die Mutterlauge als Ganzes oder in einigen ihrer Bestandteile zu verwerten. Ein

Cement-Versuch.

Versuch im Jahre 1873, die Mutterlauge zur Herstellung eines Cementes zu benutzen, schlug fehl: Wenn man Sodarückstände der Leblanc-Fabrikation mit dieser Mutterlauge zu einem dicken Brei zusammenrührte, so entstand zwar eine Masse, welche nach einiger Zeit erhärtete, offenbar unter Bildung von Gips und möglicherweise auch einer dem Calciumoxychlorid ähnlichen Verbindung; aber der Stein blieb feucht und man konnte nichts mit ihm anfangen. Durch Eindampfen Chlorcalcium zu gewinnen, lohnte nicht die Kosten. Aus dem eingedampften Chlorcalcium Chlor oder Salzsäure zu fabrizieren, war ein Problem, welches die Ammoniaksodafabrikation, bei der diese Frage viel dringender ist, bis heute noch nicht in befriedigender Weise gelöst hat. Somit

Mutterlaugen-Chlorentwickler.

blieb von allen in der Mutterlauge gelösten Körpern bloß das Chlorat übrig, welches durch Zersetzung mit Salzsäure zur Chlordarstellung benutzt werden konnte. Sowie man diesen Plan 1878 ausführte, entstand die Neigung, den Chlorkaliumzusatz bei den

Einkochungen noch mehr als bis dahin zu reduzieren, weil man dabei den Verlust an Kalium in der Mutterlauge verringerte und gleichzeitig den Gehalt an Calciumchlorat steigerte, also ein reicheres Rohmaterial für die Chlorerzeugung gewann. Aber man fand während des Jahres 1879, daſs der Gehalt an Gesamtchlorat in der Mutterlauge sehr schnell zunahm, während sich der Gehalt an Kaliumchlorat nur sehr mäſsig gegen früher verringerte. Man ging daher seit 1880 wieder zu dem früheren Chlorkaliumzusatz der Jahre 1876 bis 78 zurück.

Ausbeute aus Salzsäure.

Die Arbeit im Mutterlaugen-Chlorentwickler bietet den Vorteil, daſs man mit derselben Salzsäuremenge doppelt so viel Chlor erhält als mit reinem Mangansuperoxyd und mehr als doppelt so viel als im Weldon-Prozeſs, weil man noch erst die Basis im Weldon-Schlamm mit Salzsäure sättigen muſs. Die Formeln:

$$Ca\,Cl^2O^6 + 12\,H\,Cl = Ca\,Cl^2 + 6\,H^2O + 12\,Cl$$
$$K\,Cl\,O^3 + 6\,H\,Cl = K\,Cl + 3\,H^2O + 6\,Cl$$
$$Mn\,O^2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl$$

lehren, daſs man, um 1 Äquivalent Chlor zu erzeugen, mit Chloratmutterlauge nur 1 Äquivalent Salzsäure, mit reinem $Mn\,O^2$ aber 2 Äquivalente Salzsäure gebraucht. Beträgt die Basis im Weldon-Schlamm 0,7 Äquivalente, so hat man gar 2,7 Äquivalente Salzsäure aufzuwenden, um 1 Äquivalent Chlor zu erhalten. Vergl. Hurter*).

Berechnung der entstehenden Mutterlauge.

Die Quantitäten von Mutterlauge, welche für den Entwickler verfügbar wurden, konnte man auf folgende Weise direkt, wenn auch nur annähernd, berechnen: Angenommen, die Oktagonlauge enthielte im Durchschnitt:

1 Mol. $CaCl^2O^6$ auf 5,5 Mol. $CaCl^2$

oder nach Zusatz des Chlorkaliums:

2 Mol $K\,Cl\,O^3$ auf 6,5 Mol. $CaCl^2$.

Während des ganzen Prozesses konnte man nun einen Chlorverlust von 30 % annehmen, nämlich 20 % während des ersten Einkochens und 10 % während des Einkochens der Mutterlaugen im Oktagonhause und im Krystallhause. Da hierbei äquivalente Mengen Chloride entstanden, so ging das Verhältnis über in:

1,4 Mol. $KClO^3$ auf 6,8 Mol. $CaCl^2$.

Von dieser Chloratmenge, die sich in Lösung befand, wurden aber nur 75 % als fertiges Chlorat gewonnen, während der Rest

*) Chem. Industrie, Juni 1880, p. 194.

teils in der Mutterlauge gelöst blieb, teils mechanisch verloren ging. Also ergab sich als Resultat der ganzen Fabrikation das Verhältnis:

$$1{,}05 \text{ Mol. festes } KClO^3 : 6{,}8 \text{ Mol. } CaCl^2$$
$$(122{,}5) \qquad (111)$$

oder in Gewichtsmengen:

$$128{,}6 \text{ kg fertiges } KClO^3 : 754{,}8 \text{ kg } CaCl^2$$

und daraus berechnete sich durch einfache Proportion, daſs pro 1 Ton fertiges Kaliumchlorat 5,87 Tons $CaCl^2$ entstanden. Nahm man nun an, daſs die Mutterlauge im Durchschnitt 500 g $CaCl^2$ im Liter enthielte, so ergab sich pro 1 Ton Chlorat eine Erzeugung von

11 740 Litern

Mutterlauge, welches Resultat mit der früheren Berechnung, (10 000 l, Seite 40), nahezu übereinstimmte.

Erster Mutterlaugen-Chlorentwickler.

Der erste Mutterlaugen-Chlorentwickler hatte einen solchen Querschnitt, daſs 1 dcm Höhe 343 Liter faſste. Bei einer Gesamthöhe von 17,9 dcm durfte man denselben zum Beginn der Arbeit mit 2 dccm Höhe oder 686 Litern Salzsäure beschicken Wendete man Salzsäure von 28° Tw. oder 1,14 spez. Gew. an, so enthielt dieselbe 28 % HCl; die 686 Liter Salzsäure wogen also 782 kg und enthielten 218,96 kg HCl. Da dies zufällig gleich 6mal 36,5 war, so konnte eine solche Beschickung gerade 122,5 kg $KClO^3$ zersetzen.

Nun waren 122,5 kg $KClO^3$ in folgenden Volumen Mutterlauge enthalten, wenn dieselben enthielten:

20 g	$KClO^3$	pro Liter,	in 6125	Litern
25 -	-	-	- 4900	-
30 -	-	-	- 4080	-
35 -	-	-	- 3500	-
40 -	-	-	- 3062	-
45 -	-	-	- 2722	-
50 -	-	-	- 2450	-
55 -	-	-	- 2227	-

Ein frisch mit Kalkmilch beschicktes Versuchsoktagon, welches 6500 gesättigte Chloratlauge von 25° Tw. und 40 g $CaCl^2O^6$ im Liter ergab, erforderte zur Sättigung etwas über 2 Entwickler mit im ganzen 6 dcm Salzsäure und rund 10 000 Liter Mutterlauge, deren Gehalt man zu 35 bis 40 g $KClO^3$ (Total-Chlorat) pro Liter annehmen konnte. Auf diese Weise hatte man mit der Mutterlauge, welche einer Produktion von 1 Ton Chlorat ent-

sprach. Ein Oktagon gesättigt, welches ungefähr ⅓ Ton fertiges Chlorat lieferte.

Es lag auf der Hand, daſs man diese Produktion steigern konnte, indem man den Gehalt der Mutterlauge an Chlorat erhöhte: Man ersparte dadurch an Chlorkalium, nützte den Raum des Chlorentwicklers intensiver aus und sparte dadurch auch an Arbeitslohn. Aber man stand aus den mehrfach erwähnten Gründen davon ab und begnügte sich mit diesen Zahlenverhältnissen.

Resultate.

Während 13 Wochen sättigte man 39½ Oktagons zu je 6800 Liter mit 93½ Mutterlaugen-Chlorentwicklern, oder im Durchschnitt 1 Oktagon mit 2,367 Entwicklern. Für einen Entwickler verbrauchte man im Durchschnitt 4400 Liter Mutterlauge zu 40 g $KClO^3$ per Liter = 176 kg $KClO^3$; oder pro 1 Oktagon wendete man 417 kg $KClO^3$ auf. Rechnete man 1 Oktagon als einer Produktion von 250 kg fertigem Chlorat entsprechend, so erhielt man also nur eine Ausbeute von 60 %. Der Verlust von 40 % setzte sich zusammen aus:

der im Entwickler überschüssig zugesetzten Mutterlauge,
dem Verlust an Chlorgas,
dem Verlust an Chlor in den Oktagons durch Zersetzung von schon gebildetem Chlorat, und
dem ganzen weiteren Verlust an Chlorat während der Verarbeitung der Chloratrohlauge.

Rechnete man je 2 Oktagons (eine Einkochung) zu 450 kg Chlorkalium (entsprechend 500 kg fertigem Chlorat), so hatten 39½ Oktagons oder 93½ Entwickler im ganzen 8888 kg Chlorkalium, oder 1 Entwickler 95 kg Chlorkalium erfordert, was einer Produktion von 105 kg fertigem Chlorat entsprach.

Wert der Mutterlauge

Nachdem diese Verhältnisse festgestellt waren, konnte man auch den Wert der Mutterlauge berechnen: Um 1 Ton Chlorat mit Hülfe des Weldon-Prozesses zu fabrizieren, gebrauchte man 1877, um die Verluste an Mangan zu ersetzen, 12 Cwts. oder 609 kg Braunstein*) von 70 % MnO^2 und etwa 35 Tons Salzsäure von 28 bis 30° Tw. — Um 1 Ton Chlorat mit dem Gase des Mutterlaugen-Chlorentwicklers zu fabrizieren, gebrauchte man 4 bis 5 Oktagons verschiedener Gröſse; also 4 × 2,367 × 4400 oder 41 659 bis 5 × 2,367 × 4400 oder 52 074 Liter oder im Mittel nahezu

50 000 Liter

*) In der Liverpooler Fabrik gelang es bis 1880, diesen Bedarf auf 240 kg zu reduzieren.

Mutterlauge. Diese Menge repräsentierte also annähernd den Wert von 609 kg Manganerz. Rechnete man die Ton Braunstein zu 200 Mark*), so kosteten 609 kg 120 Mark, also 10 000 Liter Mutterlauge 24 Mark. Dies war also als Wert der Mutterlauge zu betrachten, welche bei der Fabrikation von 1 Ton Chlorat abfiel.

Leistung des Mutterlaugen-Chlorentwicklers. Man konnte also annäherungsweise 5 Tons Chlorat mit Weldon-Gas machen und die 6te Tonne mit Mutterlaugen-Gas.

Salzsäureverbrauch.

Chlorverbrauch. Um die Chlorverluste in der Fabrikation von chlorsaurem Kali zu beleuchten und den grofsen Salzsäureverbrauch zu erklären, soll noch erst eine theoretische Betrachtung vorangeschickt werden.

Zersetzung von Chlorat mit Salzsäure. Bei der Behandlung eines Chlorats mit Salzsäure wird genau so viel Chlor frei, als zu seiner Bildung nötig gewesen ist — unter der Voraussetzung, dafs keine sekundäre Zersetzung stattgefunden hat.

$$6\,H^2CaO^2 + 12\,Cl = 5\,CaCl^2 + CaCl^2O^6 + 6\,H^2O$$
$$CaCl^2O^6 + 12\,HCl = CaCl^2 + 6\,H^2O + 12\,Cl.$$

Diese 12 × 35,5 Gewichtsteile Chlor können nun 12 × 392 Gewichtsteile schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak DES zu Eisenoxydsalz oxydieren:

$$12\,FeO + 12\,Cl + 24\,HCl = 6\,Fe^2Cl^6 + 12\,H^2O.$$

Also zeigt:

$$1\text{ g DES} = \frac{35{,}5}{392} = 0{,}0905\text{ g}$$

oxydierendes Chlor an. Unter „oxydierendem Chlor" soll diejenige Chlormenge verstanden werden, welche genau nach der ersten obigen Formel zur Wirkung gelangt ist.

Chlorbedarf zur Bildung von Chloratrohlauge. Hiernach erfordern 1000 Liter Chloratrohlauge, von welcher 1 ccm genau 1 g DES oxydiert und welche die Proportion 5,0 : 1 zeigt, zu ihrer Herstellung theoretisch 90,5 kg Chlor oder 28,55 cbm, wenn man das Gewicht von 1 cbm Chlor = 3,17 kg setzt.

War das Molekülverhältnis von Chlorid zu Chlorat 5,5 : 1, so

*) Seit Mitte der siebziger Jahre bis 1881 ist der Preis für Manganerz auf 120 Mark in Deutschland und auf 100 Mark in England gefallen, wonach die Berechnung zu ändern wäre.

waren statt der 6 Äquivalente Chlor, welche die Eisenprobe anzeigte, 6,5 Äquivalente angewandt worden, oder 1000 Liter solcher Chloratlauge hatten, wie die Proportion lehrt:

$$6 : 6{,}5 = 90{,}5 : 98{,}0$$

98 kg Chlor oder 30,0 cbm zu ihrer Sättigung erfordert.

Man konnte diese Berechnung auch auf andere Weise anstellen: 1 g DES zeigte 0,0905 g oxydierendes Chlor an. Davon waren $^1/_6$ oder 0,0151 g substanziell im Chlorat enthalten; als Chlorid waren aber 5,5 mal so viel oder 0,083 g Chlor vorhanden, also im ganzen in 1 Mol. Chlorat und 5,5 Mol. Chlorid 0,098 g Chlor in 1 ccm Lauge.

Die durchschnittliche Stärke der Chloratrohlauge war seit dem Winter 1877/78 in Widnes durch das systematische Mischen der Oktagonlauge mit den Waschwassern auf etwa 28° Tw. reduziert worden. Nahm man an, daſs 1 ccm der Lauge 1,08 g DES oxydierte und daſs die Proportion von Chlorid zu Chlorat wie 5,4 : 1 war, so wurden 1000 Liter solcher Lauge theoretisch durch 104,25 kg oder 32,0 cbm Chlor erzeugt.

Da 1 Oktagon mit dem Waschwasser zusammen 7150 Liter Lauge lieferte, so erforderte also ein solches Oktagon zu seiner Sättigung theoretisch:

235 cbm Chlorgas.

Um aber die Quantitäten Chlor zu ermitteln, welche in der Praxis wirklich aufgewendet werden muſsten, um eine gewisse Menge von Chloratlauge zu erzeugen, muſste man bis auf das Kochsalz, aus dem die nötige Salzsäure gewonnen wurde, oder auf das dabei fabrizierte schwefelsaure Natron zurückgreifen. Und dabei konnte man nicht umhin, auch die Chlorverluste im Weldon- und im Hurter-Deacon-Prozesse mit in Betracht zu ziehen. Denn hunderttausende von Litern Salzsäure zu messen, ist eine beschwerliche Arbeit, welche bei den verschiedenen Gehalten der Säure selten so genaue Resultate liefert, als wenn man aus der Gewichtsmenge des fabrizierten Sulfats die dabei entstandene Menge von Salzsäure berechnet.

Salzsäure aus Kochsalz.

Als Kochsalz wurde in England ausschlieſslich weiſses Sudsalz mit 8—12 % Wassergehalt angewendet. Bei dem Durchschnittsgehalt von 90 % NaCl sollte ergeben:

1 t Salz :	1,845 t Salzsäure 30° Tw.	2,20 t von 24° Tw.	2,021 t von 21° Tw.
	= 1875 kg - -	2326 kg -	2663 kg -
	= 1630 Liter -	2077 Liter -	2410 Liter -

Da aber das Kochsalz wegen seines wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes eine schlechte Basis für weitere Berechnungen abgab, so zog man es häufig vor, von dem Sulfat auszugehen. Wenn man die kleine Menge des im Sulfat unzersetzt gebliebenen NaCl außer Betracht ließ, so sollte 1 Ton Kochsalz von 90 % NaCl 113,8 Tons Sulfat mit 96 % Na^2SO^4 liefern. In der Praxis aber rechnete man:

100 Tons Salz = 112 Tons Sulfat.

Hiernach sollte ergeben:

1 Ton Sulfat = 1,017 Tons Salzsäure von 30° Tw.
= 1673 kg
= 1455 Liter.

Nun enthalten 1000 Liter Salzsäure von 24° Tw. oder 1,12 spez. Gew. 24,4 % HCl oder 273,28 kg HCl. Mit Hülfe des Weldon-Prozesses gewann man daraus etwa 33 % als Chlorgas, nämlich 87,7 kg Chlor.

Theoretische Menge von Chloratrohlauge.

Da 1000 Liter der durchschnittlichen Chloratlauge von 28° Tw. 104,25 kg Chlor enthielten oder zu ihrer Bildung erforderten, so ergab die Proportion:

104,25 : 1000 = 87,7 : x,

daß man mit dem Weldon-Prozeß aus 1000 Litern Salzsäure von 24° Tw. theoretisch 841 Liter mittlere Chloratrohlauge erhalten sollte.

Ferner: 1000 Liter Salzsäure von 30° Tw. enthielten 30,2 % HCl oder 347,3 kg HCl; rechnete man hier auch 33 % als Chlorgas erhalten, nämlich 111,5 kg Chlor, so lehrte die Proportion:

104,25 : 1000 = 111,5 : x.

daß man mit dem Weldon-Prozeß aus 1000 Litern Salzsäure von 30° Tw. theoretisch 1069 Liter mittlerer Chloratlauge erzeugen sollte.

Da nun aber von dem entwickelten Chlorgase in der Praxis nahezu 30 % verloren gingen, so durfte man nur 70 % dieser Laugenmengen wirklich zu erhalten erwarten. In folgender Tafel sind diese Resultate zusammengestellt:

1000 Liter Salzsäure geben:			Mittlere Chloratrohlauge von 28° Tw. 1 ccm = 1,04 g DES. Proportion 5,4 : 1.	
° Twaddel	Gewicht kg	Gewicht Tons	theoretisch (32,0 cbm Cl pro 1000 Liter)	Unter Berücksichtigung von 30 % Chlorverlust
24	1120	1,102	841 Liter	589 Liter
30	1150	1,132	1069 „	748 „

Ein Oktagon lieferte mit den Waschwässern zusammen 7150 Liter Chloratrohlauge. Diese sollten also nach der Proportion:

$$1069 : 1000 = 7150 : x$$

6688 Liter Salzsäure von 30° Tw. oder 7690 kg oder 7,57 Tons theoretisch erfordern. Also hatte man die Regel:

Ein Oktagon sollte 7,6 Tons Salzsäre von 30° Tw. erfordern.

Weitere Beziehungen.

Um diese Regel auch nach dem produzierten Sulfat oder nach dem verbrauchten Salz auszudrücken, hatte man die Proportionen:

$$7,6 : 1 = 1,647 : x,$$

d. h.: 1 Ton Sulfat entsprach 0,217 Oktagons, oder:

$$7,6 : 1 = 1,845 : x,$$

d. h.: 1 Ton Salz von 90 % KCl entsprach 0,243 Oktagons.

Die beiden letzten Regeln, umgekehrt ausgedrückt, lauteten:

1 Oktagon entsprach 4,6 Tons Sulfat oder 4 Tons Salz.

Da man nun 1 Oktagon als 250 kg fertigem Chlorat entsprechend annehmen konnte, so hatte man die weitere Regel, daſs bei Benutzung des Weldon-Prozesses 1 Ton fertiges Chlorat 18 Tons Sulfat oder 16 Tons Salz entsprach.

Endlich, da hiernach 1000 kg fertiges Chlorat oder 900 kg Chlorkalium theoretisch 26 000 Liter Salzsäure von 30° Tw. oder 29 900 kg oder 29,48 Tons erforderten, so muſste man pro 1000 kg Chlorkalium mindestens 28 900 Liter Salzsäure von 30° Tw. aufwenden.

Diese theoretischen Betrachtungen lieferten den Maſsstab, nach welchem man aus den wirklich erhaltenen Fabrikationsresultaten die dabei erlittenen Verluste berechnen konnte.

Betriebsverluste.

Während des letzten Vierteljahres 1877 wurden in der Muspratt'schen Fabrik in Liverpool folgende Zahlen erhalten:

Kochsalz zersetzt	1067 Tons,
Salzsäure gewonnen . . .	2003 Tons 30° Tw.,
Ausbeute	97,7 % der theoretischen Menge,
Säure für Chlorat verbraucht	1534 Tons 30° Tw.,
Chloratrohlauge erhalten . .	1 040 000 Liter.

Die für Chlorat aufgewendete Säuremenge sollte 145,79 Tons Chlor ergeben haben. In der Chloratrohlauge wirklich erhalten nur 107,22 Tons oder 73,5 %. Also:

Verlust = 26,5 %.

Nahm man die Zusammensetzung der Chloratrohlauge gleich der durchschnittlichen Zusammensetzung von Widnes an, so hätte man nach der Proportion:

1069 : 1,132 = 1 040 000 : 1101

und 1101 Tons Salzsäure von 30° Tw. oder 71,8 % der wirklich verbrauchten Menge nötig gehabt. Also:

Verlust = 28,2 %.

Während des ersten Vierteljahres 1878 ergab dieselbe Fabrik folgende Zahlen:

Kochsalz zersetzt	932 Tons von 93½ % NaCl,
Salzsäure gewonnen . . .	1732 Tons 30° Tw,
Ausbeute	95,3 %,
Säure auf Chlorat verwendet	1480,6 Tons 30° Tw.,
Chloratrohlauge erhalten .	1 065 000 Liter.

Die aufgewendete Säuremenge sollte 141,10 Tons Chlor ergeben haben. In der Chloratrohlauge wirklich nur 109,38 Tons oder 77,5 % nachweisbar:

Verlust = 22,5 %.

Wie vorhin auf die Durchschnittslauge von Widnes berechnet, hätte man 1128 Tons Salzsäure von 30° Tw. verbrauchen sollen; also betrug der

Verlust: 23,8 %.

Die produzierte Chloratlaugenmenge entsprach 149 Oktagons zu je 7150 Liter, also wurde 1 Oktagon durch 9,94 Tons Salzsäure von 30° Tw. gesättigt, während es theoretisch nur 7,6 Tons hätte erfordern sollen; also:

Verlust = 23,5 %.

Während einer Woche im Juni 1878 wurden aus einem bestimmten Sulfatofen der Muspratt'schen Fabrik in Widnes 51¼ Tons Sulfat erhalten und mit der dabei gewonnenen Salzsäure durch den Weldon-Prozeß 8 Oktagons gesättigt. Theoretisch hätte man 51¼ × 0,217 oder 11,12 Oktagons erhalten sollen, also betrug der

Verlust: 28 %.

Während einer Woche im März 1881 lieferte ein bestimmter Sulfatofen in Widnes 53,8 Tons Sulfat aus 47,4 Tons Salz, also nahezu die theoretische Menge. An Salzsäure wurden gemessen 77 880 Liter 30° Tw., einen Verlust von nur 0,4 % zeigend. Davon wurden im Weldon-Prozeß auf Chlorat verwendet 76 080 Liter. Für die mit dieser Säuremenge fabrizierte Chloratrohlauge wurden 1943 kg Chlorkalium verbraucht. Für diese Menge hätte

man theoretisch nur 56 130 Liter Salzsäure verbrauchen sollen, also hat man einen

Verlust von 26,2 %

gehabt.

Mittlerer Verlust an Salzsäure oder Chlor.

Als Durchschnitt aus diesen sieben Berechnungen ergab sich also zwischen der Salzsäuremenge, die mittels des Weldon-Prozesses zur Chloratfabrikation benutzt wurde, und der in der Chloratrohlauge nachweisbaren Chlormenge ein Verlust von

25,5 %.

Die Angaben aus einigen anderen Fabriken lauteten ungleich günstiger. Da dieselben aber nicht kontrolliert werden konnten, so sollen sie hier gar nicht erst erwähnt werden.

Salzsäureverbrauch mit Weldon allein.

Um einen schnelleren Überblick zu gewinnen, sind in folgender Tabelle noch einmal die bei gewöhnlicher Arbeit in der Praxis gewonnenen Resultate den theoretischen Zahlen gegenübergestellt, zugleich mit dem mittleren Verlust, ausgedrückt als Überschufs über die theoretische Menge und als Verlust an den wirklich angewandten Mengen:

Pro 1 Ton Kaliumchlorat wurden verbraucht:

Mit Weldon-Prozefs allein:	Theoretisch	Praktisch	% Überschufs üb. Theorie	% Verlust an Praxis
Salzsäure von 30° Tw.	26000 Lit.	34900 Lit.	34,8 %	25,6 %
„ „	29900 kg	40134 kg	34,3 -	25,6 -
„ „	29,48 Tons	39,5 Tons	34,4 -	25,5 -
Salz von 90 % NaCl	16 -	21,5 -	34,4 -	25,5 -
Sulfat von 96 % Na^2SO^4	18 -	24,2 -	34,4 -	25,5 -

Allerdings wurden auch mitunter günstigere Resultate gefunden: So ergab im Juli 1880 die Fabrik in Liverpool zwischen Entwickler und Oktagons nur einen Chlorverlust von 11 % und die Fabrik in Widnes nur einen solchen von 10 %.

Der geringste Verlust ist jedoch in einem Falle konstatiert worden, der ausführlich behandelt werden soll, um dabei zugleich die Verteilung der Salzsäure im Weldon-Prozefs zu zeigen.

Spezielle Untersuchung.

Um den Chlorverlust mit möglichst grofser Genauigkeit zu bestimmen, wurde eine Sulfatanlage von der übrigen Fabrik vollständig getrennt und die gewonnene Salzsäure im Weldon-Prozefs ausschliefslich auf eine Gruppe von 4 Oktagons verwendet. Genaue Messungen konnten jedoch nur während der 20 Tage vom 14. Juli bis 4. August 1877 durchgeführt werden.

Während dieser Zeit wurden 120,8 Tons Kochsalz zu 91 % Na Cl zersetzt. Daraus wurden 145 Tons Sulfat zu 96 % $Na^2 SO^4$ und 1,5 % Na Cl gemacht. Die wirklich zersetzte Menge von Na Cl berechnete sich also zu 107,75 Tons oder 109 474 kg. Dieselben haben theoretisch 68 304 kg H Cl geliefert.

Es wurden erhalten 262 216 Liter Salzsäure von 23° Tw. mit 245 g H Cl im Liter oder im ganzen 64 243 kg H Cl. Der Verlust durch unvollständige Kondensation und Auslecken durch Undichtigkeiten betrug daher

5,95 %.

Es wurden 77 Chlorentwickelungen vorgenommen, welche zusammen 616 000 Liter saurer Manganlösung ergaben. 10 ccm derselben erforderten im Durchschnitt 7,0 ccm Viertelnormal-Sodalösung; im Liter waren also 12,775 g freie Salzsäure vorhanden oder im ganzen 7869 kg H Cl. Mithin betrug der Säureüberschufs in den Manganlaugen

11,52 %

und es blieben 56 374 kg H Cl oder 82,53 % zur Zersetzung des Weldon-Schlammes übrig.

Der Weldon-Schlamm enthielt 0,75 Äquivalente Basis und besafs einen Oxydationsgrad von 80 %, hatte also die durchschnittliche Zusammensetzung: $4\, Mn\, O^2 + Mn\, O + 2\, Ca\, O$.

Folglich wurde an Salzsäure erfordert:

zum Auflösen des Ca O	$^2/_{11} \times 82{,}53$ %	= 15,01 %
„ „ „ Mn O	$^1/_{11} \times 82{,}53$ -	= 7,50 -
„ „ „ Mn im Mn O² .	$^4/_{11} \times 82{,}53$ -	= 30,01 -
zur Zersetzung in freies Chlor .	$^4/_{11} \times 82{,}53$ -	= 30,01 -

Die letzteren 30,01 % der zur Verwendung gekommenen Säuremenge, nämlich 20 498 kg H Cl, sollten 19 936 kg Chlor gegeben haben.

An Chloratrohlauge wurden erhalten 175 104 Liter. 1 ccm oxydierte 1,130 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (Mol. 392), enthielt also 0,1017 g oxydierendes Chlor. Die Proportion von $Ca\, Cl^2$ zu $Ca\, Cl^2 O^6$ war 5,4 : 1.

Zur Bildung des vorhandenen Chlorats waren also aufgewendet worden: 175 104 × 0,1017 oder 17 808 kg Chlor. Dies war 89,32 % der theoretischen Chlormenge und 30,01 × 89,32 % oder 26,80 % der Gesamtsäuremenge.

In die Oktagons sind jedoch $\frac{6{,}4}{6}$ mal so viel, nämlich 95,27 % der theoretischen Chlormenge eingeführt worden oder 28,58 % der Gesamtsäuremenge.

Durch Bildung von Sauerstoff in den Oktagons waren also verloren gegangen — resp. als Salzsäuredämpfe von dem Entwickler her mitgerissen — 95,27 minus 89,32 oder 5,95 % der theoretischen Chlormenge oder 28,59 minus 26,80 oder 1,78 % der Gesamtsäuremenge.

Der Unterschied 100 minus 95,27 oder 4,73 % der theoretischen Chlormenge und 30,01 minus 28,58 oder 1,43 % der Gesamtsäuremenge bezeichnete den Verlust an Chlorgas, welcher sich aus folgenden einzelnen Posten zusammensetzte:

1. Mechanische Verluste durch Undichtigkeiten des Chlorentwicklers, der Leitungsröhren und der Verteilungsverschlüsse.
2. Verlust durch Bildung von Chlorblei in den Leitungsröhren.
3. Chlor, welches in den sauren Manganbrühen gelöst blieb und mit denselben abflofs.
4. Bildung von Sauerstoff, und zwar möglicherweise schon in den Chlorentwicklern, sicher aber in den Oktagons unter Zersetzung von Hypochlorit und Chlorat zu Chlorcalcium.
5. Unvollständige Absorption in den Oktagons.

Die 17808 kg Chlor, welche das thatsächlich vorhandene Chlorat erzeugt hatten, hatten zu $^5/_6$ die unvermeidliche Menge $Ca\,Cl^2$ gebildet und waren nur zu $^1/_6$ substantiell in die Verbindung $Ca\,Cl^2\,O^6$ übergegangen. Daher zerlegten sich die 26,8 % der Gesamtsäuremenge in 4,47 %, welche substantiell im Chlorat enthalten waren, und in 22,33 %, welche die unvermeidliche Menge von $5\,Ca\,Cl^2$ gebildet hatten.

Daher erhielt man folgende Übersicht der Verteilung der Gesamtsäuremenge:

Von 100 Teilen Salzsäure sind:

5,95 nicht kondensiert worden oder ausgeleckt,
94,05 kondensiert worden.

100,00.

Hiervon sind:

11,52 % in den Manganlaugen als freie Säure verloren gegangen.
52,52 - als $Mn\,Cl^2$ und $Ca\,Cl^2$ in den Laugen verbraucht worden.
30,01 - als Chlorgas entwickelt worden.

94,05 %.

Von 100 Teilen entwickelten Chlors sind:

4,73 % als Chlorgas verloren gegangen.
5,95 - als Sauerstoff verloren gegangen,
74,41 - zur Bildung von 5 Äq. $Ca\,Cl^2$ verbraucht worden,
14,90 - in das Chlorat eingetreten.

100,00 % Chlorgas.

In diesen Zahlen herrschte eine Unsicherheit in betreff der beiden ersten Posten: die 4,76 % wurden nur durch Differenz ermittelt und enthielten also accumulativ alle Beobachtungsfehler. Die 5,08 % gingen nicht bloſs als Sauerstoff verloren durch Zersetzung von Hypochlorit und Chlorat unter Hinterlassung von $Ca\,Cl^2$, sondern zu einem gewissen kleinen Teile auch in Form von $H\,Cl$, welches vom Entwickler her mit dem Chlorgasstrome mitgerissen wurde und sofort $Ca\,Cl^2$ bildete. Dieser Anteil würde von den 5,08 % abzuziehen und bei der Säure in Rechnung zu stellen sein, die auf den Weldon-Schlamm einwirkte derart, daſs von der Gesamtsäuremenge von 82,53 % dieser Betrag abzuziehen wäre, wodurch eine proportional kleinere Menge als 30,01 % der Säure freies Chlor geliefert hätte. Wenn man aber berücksichtigt, daſs der Chlorstrom durch eine 40 bis 50 m lange Bleiröhre und dann noch durch einen Sandsteinkasten zu gehen hatte, so durfte man den Gehalt des Chlorgases von $H\,Cl$ als auf ein solches Minimum reduziert ansehen, daſs man ihn vollständig vernachlässigen konnte. Berücksichtigt man ferner, daſs in regelmäſsigem Gange der Fabrikation Oktagonlaugen erhalten wurden, welche die theoretische Proportion von $1\,Ca\,Cl^2\,O^6 : 5\,Ca\,Cl^2$ enthielten, so durfte man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, annehmen, daſs der ganze Überschuſs an $Ca\,Cl^2$ über die 5 Äquivalente hinaus durch sekundäre Zersetzung entstanden war.

Faſste man die Resultate nach der Gesamtsäuremenge ausgedrückt zusammen, so erhielt man:

Während der 20 Tage vom 14. Juli bis 4. August 1877 sind zwischen Kochsalz und Chloratrohlauge mit Benutzung des Weldon-Prozesses:

5,06 % der Gesamtsäure verloren gegangen durch unvollständige Kondensation und durch Undichtigkeiten der Gefäſse und Rohrleitungen,
11,52 - als überschüssige freie Säure in der Manganlauge verloren gegangen,
15,01 - verbraucht zum Auflösen des $Ca\,O$ in der Basis,
7,50 - verbraucht zum Auflösen des $Mn\,O$ in der Basis,
30,01 - verbraucht zum Auflösen des Mn im $Mn\,O^2$,
1,43 - als Chlorgas verloren gegangen,
1,78 - durch Bildung von Sauerstoff in den Oktagons verloren gegangen,
22,33 - verbraucht worden, um 5 Äquivalente $Ca\,Cl^2$ zu bilden,
4,47 - substantiell in die Verbindung $Ca\,Cl^2\,O^6$ übergegangen,

100,00 % Gesamtsäuremenge.

Andere Special-Untersuchungen.

In ganz ähnlicher Weise ist noch für eine Reihe anderer Zeiträume aus den Fabrikationsresultaten die Verteilung der Salzsäure berechnet worden. Und zwar hat man dabei stets bedeutend gröfsere Chlorverluste gefunden. So wurden in der Fabrik der Herren James Musspratt & Sons in Widnes während der 15 Wochen vom 6. September bis 18. Dezember 1877 von einer speciell dazu abgetrennten Sulfatanlage folgende Daten gesammelt:

Kochsalz verbraucht: 622³/₄ Tons zu 90 % Na Cl.

Säure gewonnen und auf 24° Tw. berechnet: 1189972 Liter.

Ausbeute = 92,0 %.

Der Weldon-Schlamm hatte 0,6 Äquivalente Basis und einen Oxydationsgrad von 80 %, enthielt also $20 MnO^2 + 5 MnO + 7 CaO$.

An Manganlaugen wurden erhalten 2 867 832 Liter. 10 ccm derselben sättigten 7,25 ccm Viertel-Normal-Sodalösung, enthielten also im ganzen 37,35 Tons H Cl im Überschufs.

An Chloratrohlauge wurden gewonnen 686 000 Liter. 1 ccm derselben oxydierte 1,100 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (Mol. 392); die Proportion von $CaCl^2$ zu $CaCl^2O^6$ war 5,5 : 1.

Während eines speciellen Abschnittes innerhalb dieses Zeitraumes, nämlich vom 11. Oktober bis 28 November 1877 enthielt der Weldon-Schlamm die auffallend niedrige Basis von nur 0,5 Äquivalenten bei einem Oxydationsgrade von 80 %, bestand also aus $4 MnO^2 + 1 MnO + 1 CaO$.

Während dieser Zeit wurden in der Sulfatschale 476 Operationen à 12½ Cwts. gemacht oder 300 Tons Salz von 90 % NaCl zersetzt.

Sulfat produziert = 341,25 Tons zu 96 % Na^2SO^4.

Salzsäure gemessen und auf 24° Tw. berechnet: 614434 Liter.

Die Salzsäure flofs in die Chlorentwickler mit einer durchschnittlichen Stärke von 21° Tw. ein.

Durchschnittliche Höhe der Säure im Entwickler 2 Fufs 10 Zoll.

Durchschnittliche Höhe nach dem Abtreiben des Chlors 6 Fufs 10 Zoll.

Es wurden 155 Entwickler auf Chlorat und 1 auf Chlorkalk gearbeitet.

Die Manganlauge enthielt so viel freie Säure, dafs 10 ccm davon 7,25 ccm Viertel-Normal-Sodalösung sättigte (1 ccm = 18,25 g H Cl).

Es wurden 52 Oktagons à 6900 Liter Chloratrohlauge gesättigt. 1 ccm derselben oxydierte 1,038 g DES. Die Proportion war 5,5 : 1.

An Chlorkalium wurden verbraucht 11,45 Tons à 90 % KCl oder 84,81 % der theoretischen Menge.

Verteilung der Salzsäure mit Weldon-Prozefs.

Die Resultate sind in folgender Weise zusammengestellt:

Verteilung des Chlors vom Kochsalz bis zur Chloratrohlauge.

Mit Weldon-Prozefs allein:		Widnes 1. Juli bis 30. Sept. 1876	Liverpool Juli bis Dezember 1876	Widnes Juni und Juli 1877	Widnes 14. Juli bis 4. Aug. 1877	Widnes 11. Okt. bis 28. Nov. 1877	Widnes 6. Sept. bis 18. Dez. 1877
		%	%	%	%	%	%
Verlust durch unvollständige Kondensation der Salzsäure und mechanische Verluste durch Undichtigkeiten		4,00	3,90	3,00	5,95	1,70	8,00
Säureüberschufs in der Entwicklerlauge		10,00	10,70	10,70	11,52	13,49	10,45
Verbraucht zum Auflösen des	Ca O in der Base	15,64	15,62	15,62	15,40	8,53	10,80
	Mn O in der Base	7,62	7,76	7,76	7,50	8,53	7,69
	Mn im Mn O²	31,17	31,06	31,00	30,01	34,18	31,20
Zum Chlorkalk gegangen		8,37	0	0	0	0,32	0
Verlust an Chlorgas zwischen dem Entwickler und den Oktagons		11,09*	7,14	9,32	1,45	10,40	10,04
Verbraucht zur Bildung des Überschusses an $CaCl^2$ über die Proportion 5,0 : 1		0,93	1,34	1,34	1,73	1,77	1,63
Verbraucht zur Bildung der 5 Äquivalente $CaCl^2$		8,71	18,40	17,60	22,33	17,13	16,35
Substantiell in die Verbindung $CaCl^2O^6$ eingetreten		1,74	3,08	3,40	4,47	3,15	3,37
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Teilt man diesen Verlust proportional, so sind:
4,87 % Cl zwischen Entwickler und Chlorkalkammern, und
6,22 % Cl zwischen Entwickler und Oktagons verloren gegangen.

Verteilung des Chlors mit Weldon-Prozefs.

Die Verteilung des Chlors speciell zwischen den Entwicklern und der Chloratrohlauge nach Abzug derjenigen Anteile von Chlor, welche zur Fabrikation von Chlorkalk gedient haben, ist in folgender Tabelle zur Darstellung gebracht:

Verteilung des Chlors zwischen Entwickler und Chloratrohlauge.

Chlor:	Widnes 1. Juli bis 30. Sept. 1876	Liverpool Juli bis Dezbr. 1876	Widnes Juni und Juli 1877	Widnes 14. Juli bis 4. Aug. 1877	Widnes 11. Okt. bis 28. Nov. 1877	Widnes 6. Sept. bis 18. Dez. 1877	Durchschnitte
	%	%	%	%	%	%	%
Unnachweisbarer Verlust zwischen Entwickler und Oktagons	35,47	22,99	30,03	4,76	32,07	32,00	26,22
Verbraucht zur Bildung des Überschusses an $Ca\,Cl^2$ über das Verhältnis 5 : 1	4,71	5,92	4,31	5,03	5,22	5,31	5,28
Verbraucht zur Bildung der 5 Äquivalente $Ca\,Cl^2$	49,89	59,24	54,73	74,41	52,20	52,25	57,10
Substantiell in die Verbindung $Ca\,Cl^2O^6$ eingetreten	9,93	11,85	10,93	14,00	10,47	10,45	11,42
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Beim Weldon-Prozeſs gelangen also nur 30 bis 33 % der Salzsäure zur wirklichen Chlorerzeugung, während von dem daraus erzeugten Chlor noch im Durchschnitt 25,5 bis 26,22 % auf unerklärliche Weise verloren gehen. Sollte der Sauerstoffgehalt der Entwicklergase nicht, oder nicht ausschlieſslich durch das Speisewasser der Dampfkessel in die Entwickler gelangen, so müſste man eine Sauerstoffbildung im Entwickler selbst annehmen. Man hat es versucht, eine solche hypothetische Sauerstoffbildung im Weldon-Entwickler sich nach der Formel vorzustellen: *Hypothesen.*

$$Mn\,O^2 + 2\,H\,Cl = Mn\,Cl^2 + H^2O + O.$$

Es ist aber nicht gelungen, einen gültigen Beweis dafür zu liefern, daſs eine solche Reaktion wirklich stattfindet. Da überdies die Gase vom Mutterlaugen-Chlorentwickler auch überschüssigen Sauerstoff enthalten, so wollte man denselben bei 25 % Chlorverlust nach der Formel erklären:

$$8\,Cl + H^2O = 6\,Cl + 2\,H\,Cl + O.$$

Aber auch hierfür ist kein Beweis erbracht worden.

Ein Verlust von 25 % an Chlor oder Salzsäure wurde nach Privatmitteilungen von 1872 oder 1873 auch von Henry Deacon und Dr. Hurter als unvermeidlich betrachtet, ohne denselben erklären zu können. In der Zeit jedoch, als die beschriebenen Ver-

suche in der Fabrik von James Muspratt & Sons in Widnes ausgeführt wurden, glaubte Hurter im stande zu sein, den Verbleib der Salzsäure und des Chlors im Weldon-Prozefs bis auf wenige Prozente Verlust nachweisen zu können, ähnlich wie es die Kolonne: 14. Juli bis 4. August 1877 der Tabelle auf Seite 132 zeigt.

Wie dem aber auch sei, so ändert sich nichts in den thatsächlichen Betriebsergebnissen, welche in den Tabellen zur Darstellung gebracht sind.

Wollte man den Chlorverlust von 25 % nicht auf ungenaue Messungen und Wägungen zurückführen, so blieb seine Erklärung noch eine offene Frage.

Verteilung der Salzsäure beim Mutterlaugen-Chlorentwickler.

Beim Mutterlaugen-Chlorentwickler wurde die Salzsäure wesentlich besser ausgenützt. Nahm man 5 % der Gesamtsäure als Verlust infolge unvollständiger Kondensation und der Undichtigkeiten der Gefäfse und Rohrleitungen und 10 % als freie Säure in der Entwicklerlauge an, so verblieben 85 % der Gesamtsäuremenge zur Chlorerzeugung übrig. Setzte man hier auch einen Verlust von 25 % des Chlorgases voraus, und nahm die Proportion in der Chloratlauge zu 5,5 : 1 an, so erhielt man folgendes Bild von der Verteilung der Gesamtsäuremenge bei der Arbeit mit dem Mutterlaugen-Chlorentwickler:

5 %	nicht kondensiert,
10 -	als Säureüberschufs in der Entwicklerlauge,
85 -	zur Chlorerzeugung gekommen.
100 %.	

Von 100 Teilen des entwickelten Chlors gingen:

25,00 %	verloren als Chlorgas,
5,77 -	verloren als Sauerstoff in den Oktagons,
57,69 -	in die 5 Äquivalente $Ca Cl^2$ ein,
11,54 -	in die Verbindung $Ca Cl^2 O^6$ ein.
100,00 %	Chlor.

Oder, alle Zahlen auf Prozente der Gesamtsäuremenge berechnet, ergab sich:

5,00 %	Verlust durch unvollständige Kondensation etc.
10,00 -	Überschufs als freie Säure in der Entwicklerlauge,
21,25 -	Verlust als Chlorgas,
4,90 -	Verlust als Sauerstoff in den Oktagons,
49,04 -	verbraucht zur Bildung von $Ca Cl^2$,
9,81 -	im Chlorat enthalten.
100,00 %	Gesamtsäure.

Man erhielt also aus derselben Säuremenge mehr als dreimal so viel Chlorat als bei Anwendung des Weldon-Entwicklers.

Setzte man die Menge von 26 000 Litern Salzsäure von 30° Tw. als die theoretische Einheit, mit der man im Weldon-Prozeſs allein 1 Ton Chlorat fabrizieren konnte, so würden 5 solche Einheiten von Säure 5 Tons Chlorat ergeben: die 6te Einheit aber würde mit dem Mutterlaugenentwickler 3 Tons Chlorat erzeugen. Mithin würden 6 Einheiten à 26 000 Liter Salzsäure von 30° Tw. mit Weldon- und Mutterlaugengas 8 Tons Chlorat liefern, oder:
1 Ton Chlorat theoretisch mit 19 500 Litern Säure 30° Tw. erzeugt werden können. Behielt man auch hierbei den Verlust von 25 % an Chlorgas bei, so konnte folgende Tafel berechnet werden:

Säureverbrauch mit Weldon- und Mutterlaugen-Chlorentwickler.

1 Ton Kaliumchlorat erforderte:

Mit Weldon-Prozeſs und Mutterlaugen-Chlorentwickler	Theoretisch	Praktisch	% Überschuſs üb. Theorie	% Verlust an Praxis
Salzsäure von 30° Tw.	19500 Lit.	26000 Lit.	33 1/3 %	25 %
- -	22425 kg	29900 kg	33 1/3 -	25 -
- -	22,07 Tons	29,43 Tons	33 1/3 -	25 -
Salz von 90 % Na Cl	12 -	16 -	33 1/3 -	25 -
Sulfat von 96 % $Na^2 SO^4$	13,5 -	18 -	33 1/3 -	25 -

Effekt des Mutterlaugen-Chlorentwicklers.

Mit Hülfe des Mutterlaugen-Chlorentwicklers konnte man also den Verbrauch an Salzsäure herabdrücken auf die dem Weldon-Prozeſs allein entsprechende theoretische Menge.

Verteilung der Salzsäure mit Hurter-Deacon-Prozeſs.

Schlieſslich soll hier noch, um die groſse Überlegenheit des Hurter-Deacon'schen Prozesses in Bezug auf Säureverbrauch über den Weldon-Prozeſs zu illustrieren, an einem Beispiele die Verteilung der Salzsäure resp. des Chlors in dem erstgenannten Prozesse dargelegt werden.

Während der 3 Wochen vom 7. bis 28. Juli 1880 wurde in der Fabrik von James Muspratt & Sons in Widnes das Pfannengas von bloſs Einer Sulfatanlage in den Hurter-Deacon-schen Apparat neuester Konstruktion geschickt, während das Gas vom zugehörigen Sulfatofen seines Schwefelsäuregehalts wegen gesondert gehalten und kondensiert wurde. Folgende Daten wurden gesammelt:

1. Kochsalz zersetzt: 181,15 Tons zu 90 % = 165 643 kg Na Cl, entsprechend 103 350 kg H Cl,
   oder: 100 518 kg Cl,
   „ 297 581 Liter Salzsäure 30° Tw.,
   „ 342 218 kg „ „
2. Salzsäure von der Pfanne allein erhalten:
   156 790 Liter 30° Tw. oder 52,08 % der Gesamtsäuremenge vom Salz.
3. Das Ofengas wurde getrennt in einem Kokturm kondensiert; das abziehende Gas enthielt 0,75 grains H Cl im Kubikfuſs oder 1,716 g H Cl im cbm. Die Geschwindigkeit des Gasstromes war derart, daſs 0,131 grains H Cl pro Kubikfuſs oder 0,29 g H Cl im cbm = 1 % Verlust von dem auf den Ofen fallenden Teil des Gesamtsalzsäuregases (zu $^1/_3$ angenommen) ausmachte; — da dies aber nicht immer zutreffend war, so konnte man auch sagen, daſs 0,88 g H Cl im cbm Gas einen Verlust von 1 % der Gesamtsalzsäuremenge der ganzen Sulfatanlage anzeigten. Mithin gingen 1,91 % der Gesamtmenge von Salzsäure als nicht kondensiert verloren, welche ausschlieslich vom Ofengase abzuziehen waren.
4. Die durchschnittliche Zersetzung im H.-D.-Prozesse während der Versuchsdauer betrug 46,04 %, so daſs also 53,96 % des überhaupt in den H.-D.-Prozeſs hineingegangenen HCl unzersetzt geblieben waren und nachträglich kondensiert wurden.
5. Die nachträglich kondensierte Salzsäure zusammen mit der schwachen Säure vom Waschturm enthielt 0,25 g freies Chlor gelöst auf je 100 g H Cl.
6. An Chloratrohlauge wurden erhalten: 157 300 Liter (entsprechend etwa 44 Tons Chlorkalk), 1 ccm derselben oxydierte 1,058 g schwefelsaures Eisenoxydul - Ammoniak (Mol. 392).
7. Die Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$ war 5,0 : 1.
8. Aus dem Kalkturm hinter den Oktagons entwich als unabsorbiert 1 % der in die Oktagons eingetretenen Chlormenge.

Aus diesen 8 Angaben lieſsen sich 9 Verteilungsposten der Gesamtsalzsäuremenge folgendermaſsen berechnen:

Die Chloratrohlauge enthielt 157 300 × 1,058 × 0,0905 oder 15 061,3 kg oxydierendes Chlor, oder 14,98 % der Gesamtmenge aus

181,15 Tons Kochsalz. Auch alle ferneren Prozentzahlen sollen, wenn nicht ausdrücklich anders gesagt wird, auf die Gesamtmenge von Salzsäure oder Chlor lauten.

Von den 14,98 % war $^1/_6$ oder 2,50 % im Chlorat enthalten, ferner $^5/_6$ in den 5 Äquivalenten $CaCl^2$ oder 12,18 %; endlich $\frac{0,6}{6}$ oder 1,50 % in dem Überschuſs an $CaCl^2$, der unter Entbindung von Sauerstoff entstanden war. Die Chloratrohlauge enthielt also im ganzen 16,48 %.

Von der Gesamtmenge Chlor, welche in die Oktagons eintrat, ist 1 % unabsorbiert entwichen; also lehrt die Proportion:

$$99 : 100 = 16,48 : (16,48 + x),$$
$$x = 0,17 \text{ \% unabsorbiert entwichen,}$$

daſs im ganzen 16,65 % als Chlor in die Oktagons eingetreten sind.

Dies ist aber noch nicht die ganze Menge Chlor, welche im H.-D.-Prozesse erzeugt wurde, da ja beim Kondensieren des unzersetzt gebliebenen Teiles des HCl in der schwachen Salzsäure sich auch etwas Chlor mit auflöste. Bezeichnete man diesen Anteil, welcher sich als Chlor auflöste, mit a %, so waren im ganzen nachweisbar (16,65 + a) % als Chlor aus dem Zersetzer hervorgegangen.

Nach dem Punkt 5 enthielt die schwache Säure auf je 100 g HCl 0,25 g freies Chlor gelöst. Diese Angabe war aber mit einem so groſsen Beobachtungsfehler behaftet, daſs man unbedenklich statt 0,25 g Cl auch 0,25 g HCl als Chlor setzen konnte. Um diesen Anteil des Chlors zu berechnen, muſste man die Menge HCl kennen, welche als unzersetzt nachträglich kondensiert worden war.

Die Zersetzung betrug 46,04 % der in den Prozeſs eingegangenen Menge. Diese letztere berechnete sich aus der Proportion:

$$46,04 : 100 = (16,65 + a) : y,$$
$$\text{zu} \quad y = \left(36,164 + \frac{100\,a}{46,04}\right)\%.$$

Zog man hiervon diejenige Menge ab, welche Chlor gegeben hatte, nämlich (16,65 + a) %, so blieben

$$\left(19,514 + \frac{53,96}{46,04}\,a\right)\%$$

als nachträglich kondensirt übrig. Nun konnte man die Proportion ansetzen:

$$100 : 0{,}25 = \left(19{,}514 + \frac{53{,}06}{46{,}04}\,a\right) : a,$$

woraus folgte $a = 0{,}05$ % als Chlor in der schwachen Säure absorbiert. Setzte man diesen Werth von a ein, so erhielt man als Gesamtmenge des erzeugten Chlors

16,70 %

und als Gesamtmenge der nachträglich kondensierten Salzsäure

19,57 %.

Da von der Pfanne allein 52,68 % als Salzsäure kondensiert erhalten wurden, so sind von der Pfanne im ganzen 52,68 + 16,7 oder 69,38 % abgegeben worden. Für den Ofen blieben also übrig 30,62 %, wovon jedoch der Verlust von 1,91 % als nicht kondensiert und durch den Kamin entwichen in Abzug zu bringen war, so daſs also vom Ofen 28,71 % kondensiert wurden.

Endlich, da von den 52,68 %, die von der Pfanne als Salzsäure erhalten wurden, 19,57 % nachträglich als unzersetzt kondensiert worden waren, so blieben 33,11 % als vorher zwischen Sulfatschale und dem H.-D.-Prozeſs kondensiert übrig. Dieser Betrag war so groſs, weil man zum Zwecke des Messens die schwache Säure vom Waschturm durch die Kühlgefäſse und samt der darin kondensierten Säure in den ersten Sandsteinkasten flieſsen lieſs, welcher das Pfannengas empfing.

Aus dem letzteren wurde daher nicht bloſs so viel HCl kondensiert, als seinem Wassergehalt entsprach — wie im gewöhnlichen Gange der Arbeit — sondern auch noch so viel, als die schwache Säure aufnehmen konnte.

Auſserdem enthielt der Posten von 33,11 % auch noch alle diejenigen Verluste, welche sich einer direkten Messung oder Schätzung entzogen, wie z. B. diejenige Menge von Salzsäure, welche durch gelegentliches Auspuffen aus der Pfanne verloren ging und etwaige Verluste von Salzsäure oder Chlor, welche durch Undichtigkeiten des Überhitzers und Zersetzers mit den Feuergasen abzogen; ferner die Verluste an Chlor während des Herausnehmens und Erneuerns des zersetzenden Materials in den einzelnen Abteilungen und andere mehr.

Man erhielt also folgendes Resultat:

Von 100 Teilen Salzsäure wurden:

1,91 % verloren durch unvollständige Kondensation des Ofengases.
28,71 - vom Ofengase als Salzsäure kondensiert,
33,11 - vom Pfannengase vor Eintritt in den H.-D.-Apparat kondensiert,
19,57 - gingen unzersetzt durch den H.-D.-Apparat und wurden nachträglich kondensiert.
0,05 - als Chlor in der schwachen Salzsäure absorbiert,
1,50 - gingen als Sauerstoff verloren unter Hinterlassung von $Ca\,Cl^3$,
12,48 - verbraucht, um 5 Äquivalente $Ca\,Cl^2$ zu bilden,
2,50 - gingen in die Verbindung $CaCl^2O^6$ ein,
0,17 - entwichen unabsorbiert als Chlor,

100,00 % Gesamtsäuremenge.

Diese Resultate sind auf folgender Tafel in etwas übersichtlicherer Weise geordnet:

Verteilung des Chlors zwischen Salz und Chloratrohlauge im Hurter-Deacon-Prozeſs.

Von 100 Gewichtsteilen der Gesamtsalzsäure wurden:

vom Ofen	= 30,62 %	1,91 % nicht kondensiert,	1,91 % verloren,
		28,71 - kondensiert,	
von der Pfanne	= 69,38 -	33,11 - vorher kondensiert,	= 81,39 - als Salzsäure erhalten,
		19,57 - nachher kondensiert.	
		16,70 - als Chlor erhalten,	16,70 - als Chlor erhalten,
	100,00 %	100,00 %	100,00 %.

In den Hurter-Deacon-Prozeſs eingetreten sind nur 36,27 % der Gesamtmenge.

Von 100 Gewichtsteilen des erzeugten Chlors sind:

0,3 % in der schwachen Säure des Waschturmes verloren gegangen,
9,0 - als Sauerstoff in den Oktagons verloren gegangen unter Hinterlassung von $Ca\,Cl^2$,
74,4 - verbraucht worden, um 5 Äquivalente $CaCl^2$ zu bilden,
15,0 - in die Verbindung $CaCl^2O^6$ eingetreten,
1,0 - unabsorbiert entwichen,

100,0 % Gesamtchlor = 16,7 % der Gesamtsäuremenge.

Überlegenheit des Hurter-Deacon-Verfahrens.

Die Verteilung des wirklich erzeugten Chlors bewies die unerreichbare Überlegenheit des H.-D.-Prozesses über den Weldon-Prozeſs, den reinen Manganerz-Prozeſs, und selbst über den Mutterlaugen-Chlorentwickler.

Dr. Hurter*) nahm 1882 eine durchschnittliche Zersetzung von 50 % an und damit folgende schematische Übersicht seines Prozesses:

Verteilung nach Hurter.

Von 100 Teilen Gesamtsalzsäure kommen:

66 von der Pfanne und 34 vom Ofen

11 vorher kondensiert, 55 gehen zum H.-D.-Prozeſs.

$27\frac{1}{2}$ werden zersetzt und $27\frac{1}{2}$ nachher kondensiert.

Legte man diese Verteilung den weiteren Berechnungen zu Grunde, so erhielt man also aus 100 Teilen H Cl:

$27\frac{1}{2}$ als Chlor, und
$72\frac{1}{2}$ als Salzsäure

mit den üblichen Verlusten, welche für den Weldon-Prozeſs und den Mutterlaugen-Chlorentwickler verfügbar wurden. Die $27\frac{1}{2}$ Teile lieferten 15,0 % als im Calcinmchlorat enthaltenes Chlor oder 4,125 % der Gesamtmenge. Da nun 207 g $CaCl^2O^6$ 71 g Cl enthalten oder 73 g H Cl entsprechen, so hatte man die Proportion:

$$73 : 207 = 4{,}125 : x.$$
$$x = 11{,}697 \text{ g } CaCl^2O^6.$$

Aus 100 kg H Cl oder 331,1 kg Salzsäure von 30° Tw. oder 287,9 Litern erhielt man also:

11,697 kg $CaCl^2O^6$ in der Chloratrohlauge, und
$72\frac{1}{2}$ kg H Cl oder 240 kg Salzsäure 30° Tw.

Diese Menge Salzsäure sollte nach der Tafel auf Seite 135 mit dem Weldon-Prozeſs und dem Mutterlaugen-Chlorentwickler praktisch 8,155 kg fertiges Chlorat erzeugen.

Rechnete man bei den 11,697 kg Calcinmchlorat wie früher einen Verlust von 30 % durch Einkochen der Laugen und dann

---

*) Privatmitteilung.

blofs eine Ausbeute von 75 % als fertiges Kaliumchlorat, so blieben blofs 52,5 % oder 6,141 kg Calciumchlorat oder 7,288 kg Kaliumchlorat als fertiges Produkt übrig.

Also erhielt man folgendes Resultat:

Von 100 kg HCl oder 331,1 kg Salzsäure 30° Tw. lieferten:

91,1 kg	Salzsäure mit Hurter-Deacon-Prozefs	7,288 kg	fertiges Chlorat
240,0 kg	„ „ Weldon- und Mutterlaugen-Chlorentwickler	8,155 kg	„ „
331,1 kg	Salzsäure 30° Tw. im ganzen	15,428 kg	fertiges Chlorat.

Daraus berechnet sich folgende Tabelle:

1 Ton Kaliumchlorat erforderte mit Hurter-Deacon-Prozefs und dem Weldon- und Mutterlaugen-Chlorentwickler:

Säureverbrauch bei Kombination aller drei Prozesse.

Praktisch: 18 967 Liter Salzsäure von 30° Tw.
= 21 814 kg „ „
= 21,47 Tons „ „
= 11,07 „ Salz von 90 % Na Cl,
= 13,07 „ Sulfat von 96 % Na^2SO^4.

Für Fabriken, welche nicht genötigt sind, die beim Hurter-Deacon'schen Prozefs abfallende Salzsäure selber im Weldon-Prozefs zu verbrauchen, sondern welche dieselbe verkaufen können, würde man die Rechnung etwas anders zu stellen haben. Man würde dann für eine Produktion von 7,288 kg Kaliumchlorat 91,1 kg Salzsäure von 30° Tw. verbrauchen, und nebenher noch 240 kg Salzsäure von 30° Tw. zum Verkauf gewinnen. Oder:

Pro 1 Ton Kaliumchlorat würde man mit dem Hurter-Deacon'schen Prozefs allein praktisch verbrauchen:

11 070 Liter Salzsäure von 30° Tw.,
= 12 730 kg „ „
= 12,53 Tons „ „

und nebenher noch zum Verkauf erhalten:

29 164 Liter Salzsäure von 30° Tw.,
= 33 548 kg „ „
= 33,02 Tons „ „

Um nun alle die gewonnenen Resultate noch einmal übersichtlich zusammenzustellen, so würde man — nur die praktischen Zahlen berücksichtigend — über den Verbrauch von Salz-

säure in der Fabrikation von chlorsaurem Kali folgende Tafel erhalten:

General-Tabelle über Säureverbrauch.

1 Ton Kaliumchlorat erforderte:

	Liter Salzsäure 30° Tw.	Oder kg Salzsäure 30° Tw.	Oder Tons Salzsäure 30° Tw.	Oder Salz Tons	Oder Sulfat Tons
Mit Weldon-Prozeſs allein	34900	40134	39,5	21,5	24,2
Mit Weldon-Prozeſs u. Mutterlaugen-Chlorentwickler	26000	29900	29,48	16	18
Mit Hurter-Deacon-Prozeſs u. d. Weldon-Prozeſs u. dem Mutterlaugen Chlorentwickler	18967	21814	21,47	11,67	13,07
Mit Hurter-Deacon-Prozeſs allein*)	11070	12730	12,53	24,00	27,65
*) Nebenbei gewonnen	29164	33548	33,02		

Aus dem Salzsäureverbrauch für das Kaliumchlorat leitete man auch gern eine Relation zum Chlorkalk ab. Pro 1 Ton Chlorkalk verbrauchte man mit dem Weldon-Prozeſs ca. 4444 Liter Salzsäure von 30° Tw., doch schwankte diese Zahl nach mehr oder weniger genauen Messungen zwischen 4100 und 4900 Litern. Für 1 Ton Kaliumchlorat erforderte man nun 7 bis 8 mal so viel Salzsäure und setzte daher, um die Chlorproduktion der Fabrik einheitlich auszudrücken, 1 Ton Chlorat = 7 bis 8 Tons Chlorkalk.

Lieſs man die nebenbei gewonnene Salzsäure und das Sulfat auſser Berechnung, so nahm man 1880 in Widnes an, daſs man zur Fabrikation von 1 Ton 35 %igem Chlorkalk mit Weldon-Prozeſs mindestens 2,80 Tons Kochsalz, und bei alleiniger Anwendung des Pfannengases mindestens 3,45 Tons Kochsalz zersetzen müſste, während man mit dem Hurter-Deacon-Prozeſs bei alleiniger Benutzung des Pfannengases nur 1,60 Tons bis höchstens 2 Tons Kochsalz nötig hätte.

Rechnete man diese Zahlen auf Kaliumchlorat um, so erhielt man folgende praktische Regel:

Pro 1 Ton Kaliumchlorat mufste man zersetzen:

Salzverbrauch.

Wenn 1 Ton Chlorat gesetzt wurde gleich	7 Tons Chlorkalk	8 Tons Chlorkalk
Weldon-Prozefs erforderte mindestens	19,6 t Salz	22,4 t Salz
„ bei alleiniger Anwendung des Pfannengases	24,2 „	27,6 „
Hurter-Deacon-Prozefs mit mit Pfannengas allein . .	11,2—14 „	12,8—16 „

Unter Benutzung der Durchschnittszahlen der Muspratt-schen Fabrik und der Tabelle auf Seite 142 kann man für den Säureverbrauch für die Fabrikationen von Chlorkalk und chlorsaurem Kali folgende Beziehungen berechnen:

Relationen.

1 Ton Chlorat mit Weldon verbraucht 7,83 mal so viel Salzsäure als 1 Ton Chlorkalk mit Weldon.

1 Ton Chlorat mit Weldon verbraucht 8 bis 10 mal so viel Salzsäure als 1 Ton Chlorkalk mit Deacon.

1 Ton Chlorat mit Deacon verbraucht 4,7 bis 5,85 mal so viel Salzsäure als 1 Ton Chlorkalk mit Deacon.

1 Ton Chlorat mit Deacon verbraucht 2,7 bis 3,6 mal so viel Salzsäure als 1 Ton Chlorkalk mit Weldon.

Für den Verbrauch von Kohlen in der Fabrikation von chlorsaurem Kali liegen nur unsichere Angaben vor. Während der Jahre 1874 bis 1877 rechnete man, dafs man im ganzen 15 Tons Steinkohle verbrauchte, um 1 Ton fertiges Chlorat herzustellen. Im Jahre 1880 nahm man 16 Tons an, während man für 1 Ton Chlorkalk mit Weldon-Prozefs 1 Ton und mit Hurter-Deacon-Prozefs ½ Ton Kohle verbrauchte.

Kohlenverbrauch.

Zur Berechnung des Kohlenverbrauchs konnte man folgendermafsen verfahren:

Für eine Produktion von 3000 kg Kaliumchlorat pro Woche erforderte man:

1 Dampfkessel im Oktagonhause, welcher in 24 Stunden 3 bis $3\frac{1}{2}$ Tons Kohle verbraucht, oder pro Woche von 7 Tagen . . . . = 24 Tons
7 erste Einkochungen à 14 300 Liter zu je 2 Tons . = 14 „
4 Mutterlaugen-Einkochungen à 1 Ton Kohle . . . = 4 „
1 Dampfkessel im Krystallhause, welcher in 24 Stunden 1500 kg Kohle verbrennen kann, aber nur während der 6 Wochentage über Tage voll betrieben wird . . . . = 7 „
1 Mutterlaugen-Einkochung à 2 Tons Kohle . . . = 2 „
im ganzen . . . = 51 Tons,

oder **pro 1 Ton Chlorat: 17 Tons Kohle**, welche sich folgendermaßsen verteilte:

$10\frac{1}{3}$ Tons Kesselkohle für 2 Dampfkessel,
$6\frac{2}{3}$ „ Brennkohle für die Pfannenfeuerungen.
= 17,0 Tons Kohle im ganzen.

Eine erste Einkochung von 14 300 Litern wurde gebracht
auf 5 700 „
also wurde Wasser verdampft . . 8 600 Liter
durch 2000 kg Kohlen, oder:
1 kg Kohle verdampfte 4,3 kg Wasser.

Je 1,6 erste Mutterlaugen oder 9120 Liter wurden eingeengt
zu 6750 „
also wurden dabei verdampft . . . . 2370 Liter Wasser
durch 1000 kg Kohlen, oder:
1 kg Kohle verdampfte 2,37 kg Wasser.

Im ganzen wurden also pro Woche verdampft:
7 × 8600 oder 60200 Liter Wasser durch 14000 kg Kohlen
4 × 2370 oder 9480 „ „ „ 4000 kg „
oder 69680 Liter Wasser durch 18000 kg Kohlen,

oder es fand eine mittlere Verdampfung statt von
1 kg Kohle = 3,87 kg Wasser.

Und dies Resultat entsprach auch anderweitigen Beobachtungen beim Eindampfen von Chlorcalciumlauge.

Unter der Steinkohle ist gute Kessel- und Brennkohle in Stücken von Nufsgröfse mit 10—15 % Aschengehalt verstanden.

Manganerz-Verbrauch.

Der Verbrauch an Manganerz für die Fabrikation von chlorsaurem Kali richtete sich nach den Manganverlusten, mit denen überhaupt der Weldon-Prozeſs betrieben wurde.

Mit dem Weldon-Prozeſs allein verbrauchte man bis 1877 nach Seite 127 pro 1 Ton Chlorat 34900 Liter Salzsäure von 30° Tw. oder 39,5 Tons. Davon gaben 33 % Chlor, nämlich

13,035 Tons Salzsäure von 30° Tw.
= 3,997 „ H Cl
= 3,820 „ Cl oder 3891 kg Chlor,
= 1227 cbm Chlor.

Zur Produktion von 1 Ton Chlorat muſste man 4,8 bis 5 Oktagons sättigen. Jedes Oktagon erforderte daher 257 bis 246 cbm Chlorgas, wovon 25,5 % auf unerklärliche Weise verloren gingen.

Nach der Formel:

$$Mn\,O^2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl^2 + 2\,H^2\,O + 2\,Cl$$

wurden die 3891 kg Chlor aus 5480 kg $Mn\,O^2$ oder 7830 kg Manganerz von 70 % in Form von Weldon-Schlamm erzeugt.

Bis 1877 verbrauchte man pro 1 Ton Chlorat, um die Manganverluste im Weldon-Prozeſs zu ersetzen, ca. 12 Cwts. oder 609,6 kg Manganerz von 70 % $Mn\,O^2$. Dies betrug etwa 7,8 % der im Prozeſs cirkulierenden Menge. Seit Einführung der Filterpressen, durch welche man, ohne die Manganlauge zu verdünnen, den gröſsten Teil des im Schlamm der Klärgefäſse enthaltenen Manganchlorids dem Prozeſs erhielt, gelang es, den Verlust allmählich derart herabzudrücken, daſs man pro 1 Ton Chlorat nur noch 249 kg Braunstein verbrauchte — nach einer Angabe vom Juni 1880. Dies würde 3,06 % des überhaupt verwendeten $Mn\,O^2$ entsprechen.

Man konnte also annehmen, daſs man bei guter Leitung des Weldon-Prozesses pro 1 Ton Chlorat nicht mehr als 250 kg Manganerz verbrauchte.

Verbrauch an zersetzendem Material.

Bei Benutzung des Hurter-Deacon'schen Prozesses muſste man auch die mit Kupferchlorid getränkten Thonbruchstücke als Rohmaterial betrachten.

In der Fabrik von James Muspratt & Sons in Widnes gebrauchte man 1880 zur Herstellung von 30 Tons zersetzendem Material 250 bis 300 kg Kupferpräcipitat von 75 bis 80 % Cu im trockenen Zustande. Mit demselben konnte man innerhalb sechs Wochen 6 mal 7 Oktagons sättigen oder 6 mal 3000 kg Chlorat

fabrizieren. Man verbrauchte also pro 1 Ton Chlorat 14 bis 17 kg Kupferpräcipitat.

Während der 6 Monate vom 1. Oktober 1880 bis zum 1. April 1881 produzierte man mit dem Hurter-Deacon'schen Prozeſs 36 Tons Kaliumchlorat und verbrauchte an zersetzendem Material:

27 000 Stück Ziegel zu etwa 24 Mark pro 1000	= Mk.	648,00
1219,2 kg Kupferpräcipitat zu 15 Mark pro % Cu in 1 Ton	= Mk.	1042,33
63,5 kg Kupferhammerschlag	= Mk.	76,25
Kosten des zersetzenden Materials	= Mk.	1766,58

also pro 1 Ton Chlorat = 49 Mark ohne Arbeitslöhne.

Die Herren Gaskell, Deacon & Co. in Widnes*) gaben 1877 die Gesamtkosten für Herstellung und Manipulation des zersetzenden Materials zu 3 Mark pro Tonne Chlorkalk oder zu 22 bis 24 Mark pro 1 Ton Chlorat an.

Die Netham Chem. Co. in Bristol produzierte 1880 mit 27 Tons zersetzendem Material mit 350 bis 500 kg Kupferoxyd oder Hammerschlag: 1000 Tons Chlorkalk oder 125 bis 133 Tons Chlorat. Hiernach würden pro 1 Ton Chlorat höchstens 4 kg Cu O verbraucht worden sein. Für Herstellung der mit Kupferchlorid getränkten Thonstücke, Einfüllen derselben und Entleeren und alle damit verbundenen Arbeiten rechnete man £ 120—125 pro 1000 Tons Chlorkalk, oder pro 1 Ton Chlorat 18—20 Mark Gesamtausgaben.

Kalkverbrauch.

An Kalk sollte man zur Fabrikation von 1 Ton Kaliumchlorat nicht mehr als 2³/₇ Tons Buxton-Kalk von 91 % Ca O verbrauchen. Dies war in der Muspratt'schen Fabrik in Widnes der Jahresdurchschnitt von 1879. Thatsächlich schwankte der Bedarf jedoch zwischen 2,2 bis 3,1 Tons. Wollte man denselben berechnen, so konnte man auf folgende Weise verfahren:

Zur Beschickung eines Oktagons — einer Produktion von 225 kg Kaliumchlorat entsprechend — nahm man 700 bis 800 kg Kalkhydratpulver von 67 % CaO, also 469 bis 536 kg CaO. Oder in gebranntem Kalk mit 91 % CaO umgerechnet: 515 bis 589 kg. Also: pro 1 Ton Chlorat 2,28 bis 2,62 Tons Kalk.

Oder auch anders: Pro 1 Ton Chlorat entstanden nach Seite 120 ca. 5 Tons $CaCl^2$. Da nun 111 Gewtl. $CaCl^2$ 61,5 Gewtl.

*) Siehe Anmerkung auf Seite 163.

Kalk von 91 % CaO entsprachen, so verbrauchte man für 1 Ton Chlorat 2,77 Tons gebrannten Kalk.

Die direkten Verluste an Kalk waren geringfügig und beschränkten sich fast nur auf die dem Überschuß an $CaCl^2$ über die Proportion von $5\,CaCl^2 : 1\,CaCl^2O^6$ entsprechende Menge Kalk. War z. B. das Molekülverhältnis 5,5 : 1, so ergab die Proportion:

$$6{,}5 : 0{,}5 = 100 : 7{,}7$$

einen dadurch herbeigeführten Kalkverlust von 7,7 % der angewendeten Menge. In ähnlicher Weise ist folgende Tabelle berechnet worden:

Proportion von $CaCl^2 : CaCl^2O^6$	Kalkverlust
5,0 : 1	0,0 %
5,1 : 1	1,6 -
5,2 : 1	3,2 -
5,3 : 1	4,7 -
5,4 : 1	6,3 -
5,5 : 1	7,7 -
5,6 : 1	9,1 -
5,7 : 1	10,4 -
5,8 : 1	11,8 -
5,9 : 1	13,0 -
6,0 : 1	14,3 -

Der Verlust an Kalk im Schlamm der Klärgefäße war vollständig zu vernachlässigen. Viel bedeutender waren dagegen die indirekten Kalkverluste durch schlechtes Ausbringen von Chlorat. Daher kam die Erscheinung, daß, wenn der Chlorkaliumverbrauch hoch war, auch der Kalkverbrauch zunahm, und daß der Verbrauch beider Rohmaterialien gleichzeitig sich verringerte. Denn theoretisch sollten je 2 Mol. $KClO^3$ nur 6 Mol. CaO erfordern oder 1 Ton $KClO^3$: $\frac{336}{245}$ oder 1,37 Tons CaO erfordern. Thatsächlich aber verbrauchte man $2^3/_4$ Tons Kalk mit 91 % CaO oder 2,5 Tons CaO. Mithin hatte man eine Ausnutzung des Kalkes von nur 54,8 %, während 45,2 % notwendigerweise verloren gingen. Diese Zahlen entsprachen ziemlich genau den für das Chlorat selbst gefundenen. Aus dem in der Oktagonlauge vorhandenen Chlorat konnte man auch nur auf ein Ausbringen

von 52,5 % rechnen, während 47,5 % teils zerstört wurden, teils verloren gingen, teils in der Mutterlauge gelöst blieben.

Bei einem so großen indirekten Kalkverlust konnten die kleinen direkten Verluste nur einen unbedeutend modifizierenden Einfluß ausüben.

Wasserverbrauch.

Den Wasserbedarf konnte man auf folgende Weise annähernd berechnen:

Eine Einkochung erforderte 14 300 Liter Wasser, wenn man die Volumenzunahme durch die Absorption des Chlors vernachlässigte, und entsprach einer Produktion von 450 kg Kaliumchlorat; also erforderten 1000 kg Chlorat

für Chloratrohlauge	31 555 kg Wasser
für $10^1/_3$ Tons Kesselkohle zu 7facher Verdampfung	72 333 „ „
für Aufrühren des Kalkschlammes der Klärgefäße	1000 „ „
für Waschen der Feinkrystalle	1000 „ „
Im ganzen =	105 888 kg Wasser.

Rechnete man nun noch den Bedarf an Wasser hinzu für Auswaschen der Oktagons und Meßcylinder, ferner für die Auflösungen im Krystallhause, so durfte man annehmen, daß die Fabrikation von 1 Ton Kaliumchlorat mindestens 106 cbm Wasser erforderte.

Dabei ist noch zu bemerken, daß das Wasser zum Auflösen der Rohkrystalle, namentlich aber dasjenige zum Waschen der Feinkrystalle möglichst chlorfrei sein mußte.

Kritik.

Bei Untersuchung der Verluste an den Rohmaterialien kam man gar leicht zu der Ansicht, daß sich an dem einen oder dem anderen eine Ersparnis erzielen ließe; aber man mußte stets bedenken, daß eine Ersparnis an der einen leicht eine Verschwendung an einer anderen Stelle bedeuten könnte, und daß die einzige Entscheidung hierüber nur in dem mehr oder weniger großen Gesamtbetrage der Fabrikationskosten lag. Die einzelnen Verluste wurden daher derart gegeneinander abgewogen, daß das Gesamtergebnis das günstigste war, welches man unter den obwaltenden Verhältnissen erreichen konnte.

Fabrikationsresultate.

Folgende Tabelle giebt die Fabrikationsresultate für eine Reihe von Jahren nach den Jahreszeiten geordnet:

Zeit		Produktion an Kaliumchlorat Tons	1 Ton Chlorat gleich Tons Chlorkalk	Chlorkalium verbraucht pro 1 Ton Chlorat Tons	Kalk verbraucht pro 1 Ton Chlorat Tons	Salzsäure von 30° Tw. pro 1 Ton Chlorat Liter	Salz zersetzt pro 1 Ton Chlorat Tons	% des Gesamt-Chlorkaliums für Mutterlaugen-Chlorentwickler
Januar, Februar, März	1877	47,95	6,95	0,854	2,38		19,3	15,80 %
	1878	32,50		0,93	2,93			15,37 „
	1879	38,60		0,82	2,60	27 970		18,08 „
	1880	26,25		0,88	2,85	35 730		16,59 „
	1881	48,45		0,07	2,08	40 540		16,00 „
April, Mai, Juni	1877	51,75	7,60	0,92	2,00	33 190	20,1	19,85 „
	1878	33,25		0,90	2,50			18,30 „
	1879	36,65		0,87	2,88			17,81 „
	1880	31,95		0,98	3,10			16,00 „
Juli, Aug., Septbr.	1877	50,05	7,20	0,90	3,10	35 590	21,5	23,08 „
	1878	39,45		0,92	3,00			18,20 „
	1879	45,85		0,93	2,87			14,87 „
	1880	40,90		1,03	3,01			12,10 „
Okt., Nov., Dezbr.	1877	49,80	7,42	0,87	2,80		21,4	16,02 „
	1878	37,10		0,88	2,70	32 590		17,08 „
	1879	47,10		0,88	2,09	34 780		15,10 „
	1880	51,60		0,85	2,92	38 855		16,50 „

Die Schwankungen in den Produktionen der einzelnen Jahre, ja einzelnen Monate wurden hauptsächlich veranlaſst durch die Schwankungen des relativen Preisverhältnisses von Chlorkalk und chlorsaurem Kali, resp. der Gestehungskosten. Man kann aus der Tabelle entnehmen, daſs der allgemeine Preisrückgang der Produkte der Sodaindustrie das chlorsaure Kali 1877 noch nicht in demselben Maſse ergriffen hatte, wie den Chlorkalk, daſs aber seit 1878 auch das chlorsaure Kali im Preise sank und sich nur gegen Ende 1880 im Verhältnis zum Chlorkalk wieder hob. Im Mittel aus den 4 Jahren verbrauchte man pro 1 Ton Chlorat 7,33 mal so viel Salzsäure als für 1 Ton Chlorkalk. Der Chlorkaliumverbrauch stellte sich im Durchschnitt auf 0,914 Tons pro Ton Chlorat, der Kalkverbrauch auf 2,80 Tons, und es ist ersichtlich, daſs für beide Rohmaterialien der Sommer ungünstiger ist, als der Winter, und daſs beide zusammen gleichzeitig steigende oder fallende Verbrauchsziffern aufweisen.

Die Chlorkaliummenge, welche für die mit dem Mutterlaugen-

Chlorentwickler bereitete Chloratrohlauge verbraucht wurde, betrug ziemlich genau $^1/_6$ des Gesamtchlorkaliums, nämlich statt $16^2/_3$ % im Durchschnitt der 4 Jahre 17,02 %, und zwar im Sommer etwas mehr als im Winter.

Die Salzsäure ist nicht regelmäfsig mit derselben Genauigkeit gemessen worden, und die mitgeteilten Zahlen leiden an Beobachtungsfehlern.

Noch ist zu bemerken, dafs der Hurter-Deacon'sche Prozefs vom Dezember 1875 bis zum 6. April 1880 nicht benutzt wurde und erst mit diesem Tage wieder in Betrieb kam. Derselbe lieferte $1^1/_2$ bis 2 Tons Chlorat pro Woche, und zwar zu einem etwas geringeren Gestehungspreise als der Weldon-Prozefs, so dafs seit dieser Zeit die Fabrikation von Chlorat im Vergleich zu der des Chlorkalkes wieder etwas lohnender wurde.

Generaltabelle.

Fabrikationsresultate während der Jahre 1877, 78, 79, 80.

Bezeichnungen	I. Qu.	II. Qu.	III. Qu.	IV. Qu.	Durchschnitte der 4 Jahre
Produuktion an Kaliumchlorat	30,90 t	38,22	43,91	46,48	164,91 t pro Jahr
Chlorkalium pro 1 Ton Chlorat	0,874 t	0,920	9,908	0,866	0,914 t
Kalk pro 1 Ton Chlorat	2,463 t	2,865	3,145	2,763	2,809 t
Salzsäure von 30° Tw. „	31850 l	33190	35590	35408	34009 l
Salz von 90 % Na Cl „	19,8 t	20,1	21,5	21,4	20,68 t
Chlorkalium für Mutterlaugen-Chlorentwickl.	16,77 %	17,89	17,22	16,20	17,02 %
Mutterlauge: Twaddel	76,0°	78,0	80,0	76,5	78°
Mutterlauge: Total-Chlorat als $KClO^3$	40,078 g	45,761	51,780	39,747	44,405 g pro l
Mutterlauge: Kalium. Gramme pro Liter	9,997 g	10,603	12,046	10,283	10,880 „
Mutterlauge: Wirkliches $KClO^3$	31,898 g	33,298	39,711	32,900	34,177 „
Mutterlauge: $CaCl^2O^6$	7,588 g	10,590	10,209	6,202	8,652 „
Mutterlauge: Dies ist äquivalent $KClO^3$	8,075 g	12,460	12,028	7,447	10,228 „
Mutterlauge: $CaCl^2$, Gramme pro Liter	481,73 g	493,46	513,54	484,24	493,24 „
Salzsäure 30° Tw. pro 1 Ton Chlorkalk	4580 l	4330	4880	4773	4641 l 30° Tw.
Salz pro 1 Ton Chlorkalk	2,77 t	2,63	2,66	2,80	2,82 t
1 Ton Chlorat = Tons Chlorkalk	6,95 t	7,06	7,20	7,42	7,33 t

Um die Durchschnitte der 4 Jahre leichter zu übersehen, sind dieselben mit noch einigen anderen Beobachtungen in vorstehender Generaltabelle der Fabrikationsresultate nach den Quartalen zusammengestellt.

Arbeitslöhne

Die Berechnung der Arbeitslöhne war dadurch erschwert, dafs so viele Prozesse erforderlich waren, aber nur teilweise zur Fabrikation von chlorsaurem Kali benutzt wurden, nämlich:

der Sulfat-Prozefs, welcher zum Hurter-Deacon-Prozefs blofs das Pfannengas abgab,

die Kondensation der Salzsäure,

der Weldon-Prozefs, der auch zur Fabrikation von Chlorkalk diente,

der Hurter-Deacon-Prozefs, und

der eigentliche Chlorat-Prozefs.

am eigentlichen Chloratprozefs incl. Mutterlaugen-Chlorentwickler.

Im Jahre 1880 und anfangs 1881 wurden in der Fabrik von James Muspratt & Sons in Widnes für den eigentlichen Chlorat-Prozefs pro Woche folgende Löhne gezahlt:

I. Im Oktagonhause:

An 2 Vorarbeiter 4,25 Mk. pro Schicht, 14 mal 4,25 = Mk. 59,50
2 Gehilfen 3,50 Mk. pro Schicht, 14 mal 3,50 = „ 49,00
2 Kesselheizer 4 Mk. pro Schicht, 14 mal 4 = „ 56,00

II. Im Krystallhause:

1 Vorarbeiter 4,50 Mk. pro Schicht und 0,25 Mk. für je 50 kg über 3000 kg pro Woche, nur bei Tage arbeitend, 7 mal 4,50 . . . . . = „ 31,50
1 Gehilfe 3,50 Mk. pro Schicht und 0,16 Mk. für je 50 kg über 3000 kg pro Woche, 7 mal 3,50 = „ 24,50
1 Knabe, 2 Mk. pro Schicht, 7 mal 2 . . . . = „ 14,00
1 Aufseher angenommen zu . . . . = „ 35,00

im ganzen . . . . = Mk. 269,50.

Blieb die Wochenproduktion unter 3 Tons, so wurden keine Gratifikationen gezahlt. Dieselben beliefen sich:

Bei einer Wochenproduktion von	3 Tons	3,5 Tons	4 Tons	4,5 Tons
		Mk.	Mk.	Mk.
An den Vorarbeiter auf	0	2,50	5,00	7,50
An den Gehilfen auf	0	1,60	3,20	4,80
Also im ganzen auf	0	4,10	8,20	12,30

Diese Beträge hatte man noch den 269,50 Mk. Arbeitslöhnen zuzufügen, um den Gesamtbetrag des Wochenlohnes für die Fabrikation der betreffenden Chloratmengen zu erhalten.

Wollte man wissen, wie sich diese Summe auf die Chloratmengen verteilte, welche mit Weldon-Gas, dem Gas des Mutterlaugen-Chlorentwicklers oder des Hurter-Deacon-Prozesses dargestellt worden waren, so konnte man dieselbe einfach den betreffenden Quantitäten von Chloratrohlauge proportional verteilen, da die Manipulationen in allen drei Fällen genau dieselben blieben.

In dieser Summe waren die Ausgaben für Handwerker und Verpackung, für Reparaturen und Ersatzstücke nicht mit eingeschlossen. Hierzu waren nun noch die Ausgaben für die Darstellung des Chlorgases durch den Weldon-Prozefs oder den Hurter-Deacon-Prozefs zu addieren.

am Deacon-Prozefs.

Der letztere Prozefs erforderte nur 2 Aufseher zu 4,25 Mk. pro Schicht, also pro Woche 14 mal 4,25 . . . . . . = Mk. 59,50 und wurde ausschliefslich für Chlorat benutzt.

am Weldon-Prozefs.

Der Weldon-Prozefs für Chlorkalk und Chlorat kostete folgende Löhne pro Woche:

4 Chlorentwicklerleute à 4,25 Mk. pro Schicht 28 mal 4,25 Mk.	=	Mk.	119,00
1 Schlammbläser 2,50 Mk. pro Beschickung 16 pro Woche	=	„	40,00
1 Kalkmilchbereiter 1,50 Mk. pro Beschickung, 16 pro Woche	=	„	24,00
2 Schlammhantierer 3,75 Mk. pro Schicht, 14 mal 3,75	=	„	52,50
2 Dampfkesselheizer 5 Mk. pro Schicht, 28 mal 5	=	„	140,00
1 Neutralisierer 3,25 Mk. pro Schicht, 7 mal 3,25	=	„	22,75
Kosten der Weldon-Gasbereitung pro Woche	=	Mk.	398,25.

Dieser Kostenbetrag von rund 400 Mk. mufste nun proportional den produzierten Mengen von Chlorkalk und chlorsaurem Kali verteilt werden, indem man dem Chlorverbrauch entsprechend 1 Ton Chlorat = 7,33 Tons Chlorkalk setzte.

Verteilung der Produktion auf die beiden Prozesse.

Während der 4 Vierteljahre in folgender Tabelle arbeitete man 1879 ohne, und 1880 mit dem Hurter-Deacon'schen Prozefs:

Quartale	1879		1880	
	II	III.	II.	III.
	Tons	Tons	Tons	Tons
Produktion an Chlorkalk	443,75	442,55	458,45	423,80
Produktion an Kaliumchlorat . .	36,55	45,85	31,35	40,30
Darin mit Hurter-Deacon-Prozeß fabriziert	0	0	19,50	19,50
Blieb Chlorat als durch Weldon-Gas fabriziert	36,55	45,85	11,85	20,80
Dies entsprach 7,33 mal so viel Chlorkalk	267,91	336,08	86,86	152,46
Gesamtproduktion in Form von Chlorkalk	711,66	778,63	545,31	576,26
	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.
Also kamen von 400 Mk. Kosten des Weldon-Gases auf den Anteil des Chlorats	150	173	64	106
Wochenlohn für Weldon-Chlorat selbst, rund	270	274	102	140
Totalkosten für Weldon-Chlorat pro Woche	420	447	166	246

Oder, der Gesamtbetrag an Löhnen für die Fabrikation von Chlorat mit dem Weldon-Prozeß betrug pro Woche im Durchschnitt: 320 Mk.

Da man während dieser selben vier Vierteljahre im Durchschnitt pro Woche 2,212 Tons Chlorat mit dem Weldon-Prozeß machte (und Mutterlaugen-Chlorentwickler), so beliefen sich die Arbeitslöhne pro 1000 kg Weldon-Chlorat auf

rund 142 Mark.

Am Hurter-Deacon-Prozeß.

Mit dem Hurter-Deacon'schen Prozeß sättigte man im Durchschnitt 7 Oktagons pro Woche, was einer Produktion von $1\frac{1}{2}$ Tons Chlorat entsprach, oder 19,5 Tons pro Vierteljahr, welche Zahl in die letzte Tabelle eingesetzt wurde. Also hatte man während der

Vierteljahre in 1880:	II.	III.
	Mk.	Mk.
Wochenlohn am Hurter-Deacon-Prozeß . .	59,50	59,50
Kosten f. Hurter-Deacon-Chlorat selbst, rund	168,00	131,00
Total-Kosten für Hurter-Deacon-Chlorat pro Woche	227,50	190,50

Oder, der Gesamtbetrag an Löhnen für die Fabrikation von Chlorat mit dem Hurter-Deacon-Prozeß betrug pro Woche im Durchschnitt rund 209 Mark.

Da man während dieser beiden Vierteljahre pro Woche im Durchschnitt $1\frac{1}{2}$ Tons Chlorat mit dem Hurter-Deacon-Prozeß fabrizierte, so kamen auf je 1000 kg

rund 137 Mark.

Es stellte sich also eine Ersparnis an Arbeitslöhnen zu Gunsten des Hurter-Deacon'schen Prozesses heraus von nur

5 Mark

pro 1000 kg fabrizierten Kaliumchlorats.

Löhne berechnet und gezahlt.

Um zu sehen, wie diese Berechnung mit den wirklich gezahlten Löhnen übereinstimmte, sollen für 1880 die auf je 1000 kg Chlorat entfallenden Löhne nach den Anteilen des Weldon- und Hurter-Deacon-Prozesses geteilt werden. Im II. Quartal 1880 machte man von je 1000 kg Chlorat:

380 kg mit Weldon- und Mutterlauge zu 142 Mk. pro 1000 kg . . . . = 54 Mk.
620 kg mit Hurter-Deacon zu 137 Mk. pro 1000 kg = 85 „
1000 kg Chlorat für . . . . = 139 Mk.

Im III. Quartal 1880 machte man
516 kg mit Weldon- und Mutterlauge . . . . = 73 Mk.
484 kg mit Hurter-Deacon . . . . = 66 „
1000 kg Chlorat für . . . . = 140 Mk.

Daraus ergab sich folgende Übersicht der Arbeitslöhne pro 1000 kg Chlorat:

Quartale	1879		1880	
	II.	III.	II.	III
	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.
Berechnet	142	142	139	140
Wirklich gezahlt	143,60	122,15	147	149

Die Abweichungen erklärten sich durch die Schwankungen der absoluten Produktionsmengen, denn da die Arbeitslöhne wesentlich dieselben blieben, so fielen sie pro 1000 kg um so niedriger aus, je mehr man produzierte.

Nebenkosten.

Um auch die Nebenkosten kennen zu lernen für Handwerker, Reparaturen, Ersatzstücke und für Verpackung, sollen 2 Wochen herausgegriffen werden:

Während der Woche, welche mit dem 3. November 1880 endigte, wurden an Oktagons gesättigt:

7 Weldon-, 9 Hurter-Deacon-, 4 Mutterlaugen-.

Anzahl der Einkochungen = 10
Gesamt-Chlorkalium . . = 4216 kg
Rohkrystalle erhalten . = 5004 „
Kaliumchlorat verpackt . = 4623 „

Folgende Beträge wurden gezahlt:	Im ganzen	Pro 1000 kg Chlorat
	Mk.	Mk.
Arbeitslöhne für den Prozeſs	424,10	91,80
Handwerker für Reparaturen	250,50	54,20
Für Verpackung	28,00	6,00
Im ganzen	702,00	152,00

Während der Woche, welche mit dem 8. Dezember 1880 endigte, wurden an Oktagons gesättigt:

9 Weldon-, 9 Hurter-Deacon-, 3 Mutterlaugen-.

Anzahl der Einkochungen = 10
Gesamt-Chlorkalium . . = 4204 kg, darin verbraucht:
1968,5 kg für Weldon-Oktagons
1535,0 kg für Hurter-Deacon-Oktagons
700,5 kg für Mutterlaugen-Oktagons
Rohkrystalle erhalten . . = 4978 kg
Salzsäure verbraucht: 62490 Liter 30° Tw. für Weldon
10520 „ „ „ Mutterlauge
Kaliumchlorat gepackt . = 3658 kg.

Folgende Beträge wurden gezahlt:	Im ganzen	Pro 1000 kg Chlorat
	Mk.	Mk.
Arbeitslöhne für den Prozeſs	397,55	108,68
Handwerker für Reparaturen	143,50	39,23
Für Verpackung	53,15	14,53
Im ganzen	594,20	162,44

Man konnte hiernach annehmen, daſs man für je 100 Mk. Arbeitslöhne, die man für das fertige Chlorat zahlen muſste, noch ungefähr 50 Mk. Nebenausgaben hatte für Handwerker, Reparaturen, Ersatzstücke und für die Verpackung.

Gestehungskosten.

Gestehungskosten.

Um die Gestehungskosten des Kaliumchlorats zu berechnen, soll staffelweise verfahren werden. Denn da die Verarbeitung der Chloratrohlauge bis zum fertigen Handelsartikel dieselben Kosten verursachte, gleichgiltig, nach welchem Verfahren dieselbe dargestellt worden war, so lag der Unterschied in den Gestehungskosten bei verschiedenen Verfahrungsweisen nur in den Darstellungskosten des Chlorgases.

Unter Vernachlässigung des Preises der Salzsäure konnte man die Kosten der Darstellung des Chlors mit Hülfe des Weldon-Prozesses auf folgende Weise berechnen:

Während der sechs Monate vom 1. Oktober 1880 bis zum 1. April 1881 wurden pro 1 Ton Chlorkalk (1016 kg) an Rohmaterialien verbraucht:

Rohmaterialien.

$^3/_4$ Cwts Manganerz,
14 „ Kalk,
7 „ Kalksteinmehl,
25 „ Kohle.

Rechnete man nun 7,33 Tons Chlorkalk = 1 Ton Chlorat, so ergab sich, daſs man pro 1 Ton Chlorat folgende Mengen verbraucht hatte:

279 kg	Manganerz . .	à 100 Mk. pro Ton	= 27,50 Mk.
5213 „	Kalk	à 11,75 „ „ „	= 60,28 „
2607 „	Kalksteinmehl .	à 7,50 „ „ „	= 19,25 „
9309 „	Kohle	à 4,00 „ „ „	= 36,05 „
		Im ganzen . . .	= 143,08 Mk.

Arbeitslöhne.

Die Arbeitslöhne für Erzeugung des Chlorgases, soweit dasselbe zur Fabrikation von Chlorat verbraucht wurde, betrugen während dieser 6 Monate pro Ton Chlorat

56 Mark.

Angenähert konnte man diese Zahl auch auf folgende Weise berechnen:

Während der beiden Quartale hatte man folgende Ergebnisse:

Quartale:	IV. 1880	I. 1881
Chlorkalk produziert, ca.	450,0 t	426,00 t
Kaliumchlorat produziert	51,0 -	48,45 -
Davon ¹/₆ durch Mutterlaugen-Chlorentwickl.	8,0 -	8,07 -
Also durch Weldon- u. Hurter-Deacon	43,0 -	40,38 -
Mit Hurter-Deacon allein	19,0 -	17,00 -
Mit Weldon allein	24,0 -	23,38 -
Entsprechend 7,33 mal so viel Chlorkalk .	176,0 -	171,00 -
Total-Produktion als Chlorkalk	626,0 -	597,00 -
Von den Gesamtlöhnen am Weldon-Prozeſs 398,25 Mk. kamen auf Chlorat (pro Woche)	112 Mk.	115 Mk.
Chloratproduktion pro Woche	1,84 t	1,8 t
Arbeitslöhne am Weldon-Prozeſs, um das Chlor zur Produktion von 1 Ton Chlorat zu erzeugen	61 Mk.	63 Mk.

Während der vorhergehenden Quartale hatte man, ohne auf den Mutterlaugen-Chlorentwickler Rücksicht zu nehmen, gemäſs der Tabelle auf Seite 153 folgende Ergebnisse:

Quartale:	II. 1879	III. 1879	II. 1880	III. 1880
Chloratproduktion durch Weldon allein	36,55 t	45,85 t	11,85 t	20,80 t
Von den Gesamtwochenlöhnen am Weldon-Prozeſs kamen auf diese Chloratmengen .	150 Mk.	173 Mk.	64 Mk.	106 Mk.
Chloratproduktion pro Woche	2,81 t	3,53 t	0,91 t	1,60 t
Arbeitslöhne am Weldon-Prozeſs pro Woche, um das zur Produktion von 1 Ton Chlorat erforderliche Chlor zu erzeugen	53,38 Mk.	49,01 Mk.	70,33 Mk.	66,25 Mk.

Während dieser letzten vier Vierteljahre wurden im Durchschnitt pro Woche 2,213 Tons Chlorat mit Weldon-Gas produziert, und die Arbeitslöhne beliefen sich im Durchschnitt auf 123,25 Mk. pro Woche; also pro 1 Ton Chlorat auf

55 Mark.

Wenn man während der nächsten beiden Quartale, nämlich dem IV. 1880 und dem I. 1881 für die Darstellung des zur Fa-

brikation von 1 Ton Chlorat erforderlichen Chlorgases mit dem Weldon-Prozeſs statt der berechneten 61 und 63 Mk. nur 56 Mk. an Arbeitslöhnen zahlte, so waren darin die Löhne für Handwerker, die Ausgaben für Reparaturen und Ersatzstücke nicht miteinbegriffen.

Kosten der Chloratrohlauge mit Weldon.

Die Ausgaben für 1 Ton Chlorat bis zur Herstellung der Chloratrohlauge beliefen sich also beim Weldon-Prozeſs auf:

an Rohmaterial	=	143,08 Mk.
an Arbeitslohn	=	56,00 „
im ganzen	=	199,08 Mk.

Rohmaterialien.

Beim Hurter-Deacon-Prozeſs wurden während derselben beiden Vierteljahre folgende Rohmaterialien verbraucht:

Quartale:	IV. 1880	I. 1881	IV. 1880	I. 1881
Ziegelsteine . . .	16000 à 24 Mk. pro 1000	5000 à 18 Mk., 6000 à 24 Mk. pro 1000	384,00 Mk.	234,00 Mk.
Kupferpräcipitat . .	737 kg	438 kg	629,75 „	412,00 „
Kupferhammerschlag	—	64 „	—	76,25 „
Kohle	106 t à 4 Mk. pro Ton	121,85 t à 4,25 Mk. pro Ton	424,00 „	517,88 „
Rohmaterialien			1437,75 Mk.	1240,71 Mk.

Quartale:	IV. 1880	I. 1881
Die Rohmaterialien kosteten im ganzen	1437,75 Mk.	1240,71 Mk.
Arbeitslöhne für Herstellung des zersetzenden Materials	521,25 „	453,40 „
Totalkosten des zersetzenden Materials	1959,00 Mk.	1694,11 Mk.
Chlorat produziert	19 t	17 t
Kosten pro 1 Ton Chlorat	103,10 Mk.	99,05 Mk.
Ersparnis gegenüber Weldon 143,08 Mk.	40,58 „	44,03 „
Arbeitslöhne an 2 Aufseher beim Hurter-Deacon-Prozeſs	773,50 Mk.	773,50 Mk.
Arbeitslöhne für Erzeugung des zu 1 Ton Chlorat nötigen Hurter-Deacon-Gases	40,71 „	45,50 „
Ersparnis gegenüber Weldon 56 Mk. .	15,29 „	10,50 „

Arbeitslöhne.

Man erhielt also folgendes Resultat:

Ersparnisse.

Ersparnis an Material pro 1 Ton Chlorat	40,68 Mk.	44,08 Mk.
Ersparnis an Arbeitslöhnen pro 1 Ton Chlorat	15,20 „	10,50 „
Gesamt-Ersparnis durch den Hurter-Deacon-Prozeſs gegenüber dem Weldon-Prozeſs pro 1 Ton Chlorat	55,87 „	54,58 „

Wenn man aus diesen Zahlen die Mittel zog, so ergab sich folgender Vergleich:

Vergleich zwischen Weldon- und Hurter-Deacon.

Die Erzeugung der zur Fabrikation von 1 Ton Kaliumchlorat erforderlichen Chlormenge bis zur Herstellung der Chloratrohlauge, aber diese selbst noch nicht eingeschlossen — ohne Rücksicht auf Salzsäureverbrauch und die Auslagen für Handwerker, Reparaturen und Ersatzstücke — kostete:

1880—1881	Mit Weldon-Prozeſs	Mit Hurter-Deacon-Prozeſs	Ersparnis zu Gunsten des Hurter-Deacon-Prozesses
An Material . . .	143,08 Mk.	101,88 Mk.	42,90 Mk.
An Arbeitslöhnen . .	56,00 „	43,11 „	12,89 „
Im ganzen . . .	199,08 Mk.	144,40 Mk.	55,10 Mk.

Diese verhältnismäſsig geringe Ersparnis wurde aber noch bedeutend dadurch vergröſsert, daſs der Hurter-Deacon-Prozeſs bloſs etwa $1/3$ derjenigen Salzsäuremenge beanspruchte, welche der Weldon-Prozeſs verbrauchte, um dieselbe Menge Chlor zu liefern.

Die Salzsäure einer Sulfatanlage ergab mit dem Weldon-Prozeſs 10 Oktagons pro Woche. Von einer anderen Sulfatanlage, welche dieselbe Menge Salz zersetzte, und von welcher bloſs das Pfannengas zum Hurter-Deacon-Prozeſs einging, erhielt man 9 Oktagons pro Woche und nebenher noch 55 % der ganzen Salzsäuremenge als solche und für den Weldon-Prozeſs verwendbar. Man konnte also mit dieser Salzsäure im Weldon-Prozeſs noch etwa 5 Oktagons sättigen, so daſs diese Sulfatanlage im ganzen 14 Oktagons geliefert hätte statt der 10 mit Weldon allein.

Zu diesen Kosten des Chlorgases kamen nun die Kosten der eigentlichen Chloratfabrikation.

Durchschnittsverbrauch an Rohmaterial.

Statt der in diesen zwei Vierteljahren thatsächlich verbrauchten Mengen von Rohmaterialien sollen der gröſseren Allgemeinheit zu Liebe folgende Mengen angesetzt werden:

Man verbrauchte pro 1 Ton Chlorat:

2,75 Tons	Kalk à 11,75 Mk. pro Ton	= 32,31 Mk.
0,90 „	Chlorkalium à 210 Mk. pro Ton .	= 189,00 „
17,00 „	Kohle à 4 Mk. pro Ton	= 68,00 „
	Kosten an Rohmaterial	= 289,31 Mk.

Arbeitslöhne.

Die Arbeitslöhne beliefen sich pro Woche auf 269,50 Mk., und während des Winterhalbjahres 1880/81 mit den Gratifikationen zusammen auf folgende Beträge:

Während der Vierteljahre	IV. 1880	I. 1881
Durchschnittliche Produktion von Chlorat pro Woche	3,87 t	3,75 t
Wochenlöhne	269,50 Mk.	269,50 Mk.
Gratifikationen	8,00 „	6,00 „
Gesamtlöhne pro Woche	277,50 „	275,50 „
Löhne pro 1 Ton Chlorat	70,00 „	73,90 „
Handwerker, Reparaturen, Ersatzstücke u. Verpackung, angenommen zu 50 % der Löhne	35,00 „	36,95 „
Gesamtausgaben pro 1 Ton Chlorat . . .	105,00 „	110,85 „

Kosten des eigentlichen Chloratprozesses.

Oder im Durchschnitt des Halbjahres 107,00 Mk. Die Kosten für Bereitung und Verarbeitung der Chloratrohlauge beliefen sich also pro 1 Ton Chlorat auf:

An Rohmaterial	= 289,31 Mk.
an Löhnen und Verpackung .	= 107,00 „
Im ganzen	= 397,21 Mk.

Gesamtkosten in England.

Rechnete man bei der Chlorerzeugung für Reparaturen und Ersatzstücke ebenfalls 50 % der Arbeitslöhne, so erhielt man folgende Übersicht der Gestehungskosten von 1 Ton Chlorat in England:

Gestehungskosten mit:		Weldon	Hurter-Deacon
Erzeugung des Chlors	An Rohmaterial	143,68 Mk.	101,38 Mk.
	An Löhnen	56,00 "	43,11 "
	An Zuschlag von 50 %	28,00 "	21,55 "
	Im ganzen	227,68 Mk.	166,04 Mk.
Verarbeitung der Chloratrohlauge	An Rohmaterial	289,31 Mk.	289,31 Mk.
	An Löhnen	71,05 "	71,05 "
	An Zuschlag von 50 %	35,05 "	35,05 "
	Im ganzen	397,21 Mk.	397,21 Mk.
Gestehungskosten von 1 Ton Chlorat		624,89 Mk.	563,25 Mk.

Hierzu kamen noch kleine Ausgaben für Wasser, Beleuchtung und Amortisation des Anlagekapitals.

Berücksichtigung der Salzsäure.

In dieser Berechnung der Gestehungskosten des Chlorats ist die Salzsäure vollständig vernachlässigt worden. Anfangs der siebziger Jahre, als die Soda noch hoch im Preise stand, rechnete man in England den Wert der Salzsäure zu null. Viele Fabriken liefsen dieselbe einfach fortlaufen und kondensierten sie überhaupt blofs, weil die englische Alkaliakte es vorschrieb. Um aber trotzdem zu einem Wertansatz zu gelangen, konnte man folgenderweise verfahren: Fabrizierte man mit der Salzsäure Chlorkalk, so erzielte man einen gewissen Gewinn, der um so gröfser ausfiel, je geringer man den Wert der verbrauchten Salzsäure rechnete. Man konnte daher den Gewinn an Chlorkalk ganz oder nur zu einem aliquoten Teil, als Preis für die verbrauchte Salzsäure auffassen, und denselben mit dem Marktpreise des Chlorkalks variieren lassen. Mit demselben Preise, dessen Feststellung dem Belieben jedes Fabrikanten überlassen blieb, konnte er dann auch die Chloratfabrikation belasten. Damit kam aber ein Element der Unsicherheit in die Berechnung der Gestehungskosten des Chlorats, welches nur in denjenigen Ländern vermieden wurde, in denen die Salzsäure einen anerkannten Marktpreis besafs*).

Gestehungskosten in Deutschland mit Weldon.

Für Deutschland würden sich die Fabrikationskosten des chlorsauren Kalis folgenderweise berechnen:

*) Bis zum Jahre 1887 war der Preis für 100 kg Salzsäure in Deutschland auf 1,60 Mk. gestiegen.

Eine Chloratfabrik in Mannheim würde 1882 pro 100 kg Kaliumchlorat folgende Quantitäten verbraucht haben:

A. Für Chlorerzeugung mit Weldon-Prozefs und Mutterlaugen-Chlorentwickler:

3000 kg	Salzsäure 20° Bé (32° Tw.) à 1 Mk.*) pro 100 kg	= 30,00 Mk.
25 „	Braunstein 70 % à 12 Mk. pro 100 kg . .	= 3,00 „
520 „	gebrannten Kalk 95 % à 1,50 Mk. pro 100 kg	= 7,80 „
260 „	Kalksteinpulver à 0,75 Mk. pro 100 kg . . .	= 1,95 „
750 „	Kesselkohlen à 1,20 Mk. pro 100 kg . . .	= 9,00 „
	Materialien	= 51,75 Mk.
	Arbeitslöhne angenommen zu	= 5,00 „
	Aufschlag von 50 %	= 2,50 „
	Kosten der Chlorbereitung	= 59,25 Mk.

B. Für Bereitung und Verarbeitung der Chloratrohlauge:

260 kg	gebrannten Kalk à 1,50 Mk pro 100 kg . .	= 3,90 Mk.
90 „	Chlorkalium 90—94 % à 21,15 Mk. pro 100 kg	= 19,03 „
1600 „	{1000 kg Kesselkohlen à 1,20 Mk. pro 100 kg	= 12,00 „
	{ 600 kg Brennkohlen à 1,15 Mk. pro 100 kg	= 6,90 „
	Materialien	= 41,83 Mk.
	Arbeitslöhne angenommen zu	= 6,00 „
	Aufschlag von 50 %	= 3,00 „
	Kosten der Fabrikation	= 50,83 Mk.
	Gestehungskosten von 100 kg Chlorat	= 110,08 Mk.

Da nun aber englisches Kaliumchlorat zu 98 bis 100 Mk. pro 100 kg loco Mannheim angeboten wurde, so lohnte sich diese Fabrikation in Mannheim nicht.

Die Arbeitslöhne würden sich für eine Chloratfabrik in Mannheim, welche wöchentlich 2000 bis 3000 kg Kalium erzeugte, für 1881 folgenderweise berechnen:

A. Im Chloratrohlaugenhause: 14 Schichten pro Woche.

An 1	Aufseher	= 35,00 Mk.
1	leitenden Vorarbeiter bei Tage à 2,10 Mk. .	= 14,70 „
1	„ „ bei Nacht „ .	= 14,70 „
1	Gehilfen bei Tage à 2,00 Mk.	= 14,00 „
1	„ bei Nacht „	= 14,00 „

*) Siehe Anm. auf voriger Seite.

B. Im Krystallhause: 7 Schichten pro Woche.

An 1 leitenden Vorarbeiter à 2,10 Mk. und Prämie	=	16,00 Mk.
1 Gehilfen à 2,00 Mk. und Prämie	=	15,00 „
1 Knaben, nur 6 Schichten à 1,20 Mk. . . .	=	7,20 „
Arbeisslöhne pro Woche	=	130,60 Mk.

Bei einer Produktion von 2000 kg = 6,53 Mk. pro 100 kg
„ „ „ „ 3000 kg = 4,35 „ „

Gestehungskosten in Deutschland mit Hurter-Deacon.

Ganz anders würde sich die Fabrikation mit Hülfe des Hurter-Deacon'schen Prozesses gestalten:

Pro 100 kg Kaliumchlorat würde man nach Seite 141
1273 kg Salzsäure von 30° Tw. verbrauchen, und
3355 kg Salzsäure von 30° Tw. nebenher gewinnen.

Diese Zahlen waren aber keineswegs unveränderlich. Eine Sulfatanlage lieferte in der Woche ca. 50 Tons Sulfat, dies würde einer Säureproduktion entsprechen von 83650 kg Salzsäure von 30° Tw. Nahm man hiervon 27 ½ % als mit dem Hurter-Deacon-Prozeſs in Chlor übergeführt an, so blieben 60 646 kg Salzsäure zu anderweitiger Verwendung übrig. Man produzierte pro Woche 1 ½ bis 2 Tons Chlorat mit dem Hurter-Deacon-Prozeſs, also belief sich die pro 1 Ton Chlorat verbrauchte und die nebenbei gewonnene Salzsäure:

Wenn die Wochenproduktion betrug:	1½ Tons	2 Tons
Salzsäure 30° Tw. verbraucht	15 333 kg	11 502 kg
Salzsäure 30° Tw. nebenbei gewonnen .	40 430 „	30 323 „

Dies würden so ungefähr die Grenzen sein, zwischen denen sich diese Zahlen bewegten.

Zur Berechnung der Erzeugungskosten des Chlorgases konnte man entweder die Angaben von James Muspratt & Sons von 1880 und 1881, Seite 158, benutzen, oder ältere, erheblich günstigere von Gaskell, Deacon & Co. vom Jahre 1877*). Die letzteren wurden nach den Zahlen für 1 Ton Chlorkalk durch Multiplikation mit 7,33 berechnet. Beide Angaben sollen hier zum Vergleich nebeneinandergestellt werden:

*) Anm. Die Veröffentlichung dieser Zahlen geschieht zwar mit gütiger Erlaubnis der Firma, vom 25. September 1887, jedoch ohne die Verantwortlichkeit derselben dafür in Anspruch zu nehmen, da eine specielle Vergleichung derselben mit den Büchern der Firma nicht stattgefunden hat.

Pro 1 Ton Kaliumchlorat wurden mit Hurter-Deacon-Prozeſs verbraucht:

In Deutschland 1881	Gaskell, Deacon & Co. 1877	James Muspratt & Sons 1880 u. 1881.
		750 Ziegel à 24 Mk. pro 1000. . . . = 18,00 Mk. 35,4 kg Kupferpräcipitat à 87,25 Mk. pro 100 kg . . . = 31,00 „ Herstellung des zersetzenden Materials = 27,08 „
	Zersetzendes Material . = 21,90 Mk. Heizkohlen = 12,33 „ Dampf für den Exhaustor = 7,65 „ Wasser . = 3,67 „ Arbeitslöhne am Prozeſs = 20,88 „ Zuschlag von 50 % = 10,44 „	Zersetzendes Material . . . . . . = 70,14 Mk. 6,33 t Kohlen à 4 Mk. pro Ton*) . . . = 25,33 „ Arbeitslöhne am Prozeſs . . . . . = 43,11 „ Zuschlag von 50 % = 21,56 „
	Im ganzen = 76,87 Mk.	Im ganzen . . . = 160,13 Mk.
12 730 kg Salzsäure à 1 Mk. pro 100 kg:	. . . . . = 127,30 „	. . . . = 127,30 „
Kosten der Chlorerzeugung	. . . . . = 204,17 Mk.	. . . . = 293,43 Mk.
Kosten der Chloratfabrikation	. . . . . = 508,30 „	. . . . = 508,30 „
Gesamtkosten . . .	. . . . . = 712,47 Mk.	. . . . = 801,73 Mk.
Davon ging ab 33 550 kg Salzsäure à 1 Mk. pro 100 kg	. . . . . = 335,50 „	. . . . = 335,50 „
Gestehungskosten . .	. . . . . = 376,97 Mk.	. . . . = 466,23 Mk.

Die Fabrikation von Kaliumchlorat mit dem Hurter-Deacon-Prozeſs käme also in Deutschland pro 100 kg auf

37 bis 47 Mark

zu stehen, und daher wäre diese Fabrikationsweise für Deutschland sehr wohl lohnend.

---

*) Sollte höchstens 3,7 Tons sein à 4 Mk. pro Ton = 14,80 Mk.

Übersicht:

Vergleichung der Gestehungskosten.

Die Gestehungskosten von 100 kg Kaliumchlorat betrugen:

Land	Mit Weldon-Prozeſs	Mit Hurter-Deacon-Prozeſs:
England	62,50 Mk.	56,80 Mk.
Deutschland	110,00 „	ca. 42,00 „

Es war also ersichtlich, daſs bei einem Verkaufspreise von 98 bis 100 Mk. pro 100 kg die Fabrikation von Kaliumchlorat in Deutschland mit dem Weldon-Prozeſs ökonomisch unmöglich war, daſs sie aber mit dem Hurter-Deacon-Prozeſs erheblichen Reingewinn abzuwerfen vermochte.

Marktpreis der Salzsäure.

Es bleibt jetzt noch übrig, den Marktpreis x von 100 kg Salzsäure zu berechnen, bei welchem es vorteilhafter sein würde, die Salzsäure als solche zu verkaufen, statt dieselbe zur Fabrikation von chlorsaurem Kali zu verwenden.

Zur Fabrikation von 100 kg Kaliumchlorat mit dem Hurter-Deacon-Prozeſs würde man nach Seite 141 und der Tabelle auf Seite 164 verbrauchen:

1273 kg Salzsäure à x Mk pro 100 kg = 12,73 x Mk.
Ausgaben für Rohmaterial, Arbeitslöhne etc. . . . . = 67,44 „ *)

Gesamtauslagen für 100 kg Chlorat . = 67,44 + 12,73 x Mk.

Nebenbei gewonnen und daher abzuziehen:
3355 kg Salzsäure à x Mk. pro 100 kg = 33,55 x Mk.

Selbstkosten von 100 kg Chlorat . . = 67,44 — 20,82 x Mk.

Diese Selbstkosten würden zu Null werden bei einem Marktpreise der Salzsäure von

x = 3,24 Mark.

Bei einem Verkaufspreise des chlorsauren Kalis von 110 Mk. pro 100 kg würde der Reingewinn betragen

(42,56 + 20,82 x) Mark.

Die ganze Menge der in Betracht kommenden Salzsäure könnte folgende Werte liefern:

---

*) Nämlich 80,17 minus 12,73 Mk.

Entweder durch Verkauf der Salzsäure als solcher:	Oder durch Fabrikation von Chlorat:
1273 kg Salzsäure à x Mk. pro 100 kg = 12,73 x Mk.	100 kg Chlorat à 110 Mk. pro 100 kg = 110 Mk.
3355 kg Salzsäure à x Mk. pro 100 kg = 33,55 x Mk.	3355 kg Salzsäure à x Mk. pro 100 kg = 33,55 x Mk.
4628 kg Salzsäure = 46,28 x Mk.	Im ganzen = (110 + 33,55 x) Mk.

Setzte man nun 46,28 x = 110 + 33,55 x, so würde sich ergeben, dafs x = 8,64 Mk,
das heifst: so lange der Preis von 100 kg Salzsäure niedriger bleibt als 8,64 Mk., ist die Fabrikation von Chlorat mit dem Hurter-Deacon-Prozefs vorteilhafter, als die Salzsäure als solche zu verkaufen.

Fabrikeinrichtung in England und Deutschland.

Eine Fabrikseinrichtung, um in der Woche 3000 kg Kaliumchlorat zu produzieren, müfste folgende Stücke enthalten:

In England für Benutzung von Weldon-Gas würden 6 Oktagons oder 3 Kühlmann-Absorber genügend sein. In Deutschland jedoch, für ausschliefsliche Benutzung für Hurter-Deacon-Gas, würde man zwei Hurter-Deacon'sche Apparate neuester Konstruktion und 8 Oktagons erfordern. Die Ersetzung der letzteren durch 4 Kühlmann'sche Absorptionsapparate dürfte hierbei weniger zu empfehlen sein.

Klärgefäfse für die Chloratrohlauge mit einem ungefähren Rauminhalt von 30 cbm.

Behälter für die zweiten Waschungen mit 15 cbm Gehalt, 3 Mefscylinder mit einem Gehalt von je 15 cbm.

Ein System von 3 Einkochpfannen mit 3 Vorwärmpfannen für erste Einkochungen.

Ein System von 1 Eindampfpfanne für Mutterlauge mit Vorwärmer.

12 Krystallisiergefäfse mit je 7 cbm Inhalt.

Mutterlaugenkühler mit zusammen 30 cbm Inhalt.

2 Kastendrainer für Rohkrystalle.

2 Kastendrainer für Mutterlaugenkrystalle.

Einen Dampfkessel, welcher in 24 Stunden 3000 bis 3500 kg Kohle konsumiert, um folgende Arbeiten zu verrichten:

1 Weldon-Entwickler zu treiben (15 mal pro Woche),
1 Mutterlaugen-Entwickler zu treiben (3 mal pro Woche),
die Rührwerke in den Oktagons oder Kuhlmann's Absorbern zu treiben,
die Körting'schen Exhaustoren der Kuhlmann-Apparate arbeiten zu lassen,
1 Chloratrohlaugenpumpe,
1 Mutterlaugenpumpe,
1 kleine Mutterlaugenpumpe für den Entwickler,
1 Kalkmilchpumpe für den Absorptionsturm,
1 Kalkmilchrührwerk,
1 Rohkrystallcentrifuge zu treiben,
direkten Dampf zum Aufrühren von Schlamm und Bodensätzen zu geben.

Ferner würde man im Krystallhause gebrauchen:
2 Auflöser,
24 Krystallisierkasten in Gruppen von je zweien,
2 Kastendrainer,
2 Trockenbetten,
1 Chloratmühle,
1 Chloratsieb,
1 Darre für gemahlenes Chlorat,
1 Eindampfpfanne für Mutterlauge,
2 Mutterlaugenkühler von je 8 cbm Inhalt,
1 Kasten-Drainer für Mutterlaugenkrystalle.

Einen Dampfkessel, welcher in 24 Stunden 1500 kg Kohlen brennt, der jedoch nur bei Tage voll betrieben wird, also pro Woche nur etwa 7 Tons Kohlen verbraucht. Derselbe hat:

2 Dampfschlangen zum Auflösen der Rohkrystalle zu heizen,
2 Dampftrockenbetten zu heizen (resp. 3),
1 Laugenpumpe,
1 kleine Saugpumpe als Exhaustor der Drainer,
1 Maschine für die Mühle und das Sieb zu treiben.

Bedienung.

Das mehrfach erwähnte, zur Bedienung einer derartigen Fabrik erforderliche Personal könnte auch für eine Wochenproduktion von nur 2000 kg Chlorat nicht mehr eingeschränkt werden, dagegen würde es ausreichen für eine erhöhte Wochenproduktion bis zu 4000 kg, ja bis zu 4500 kg.

Kapital.

Das Anlage- und Betriebskapital, welches eine solche Fabrik erfordern würde, könnte man aus den gemachten Angaben durch Einsetzen der örtlichen Preise berechnen. Natürlich bliebe dabei dem Ingenieur noch Raum und Freiheit genug, um seine speciellen Ideen zur Geltung zu bringen.

Gegenwärtiger Zustand der Fabrikation.

Die Fabrikation von chlorsaurem Kali mit Hülfe von Kalk, wie sie hier beschrieben worden ist, hat seit 1881 nach einer Mitteilung des Herrn Edmund K. Muspratt vom 16. Juli 1887 in chemischer Hinsicht keine Verbesserung mehr erfahren. Dieselbe dürfte namentlich für Deutschland noch für lange Jahre hinaus die einzig praktische bleiben.

Das Magnesiaverfahren.

In der bisher beschriebenen Fabrikation von chlorsaurem Kali gingen schon in der Chloratrohlauge $\frac{5{,}5}{6{,}5}$ der gesamten Chlormenge, welche überhaupt in die Absorptionsgefäfse eintrat, in Form von $CaCl^2$ verloren; und von dem Rest $\frac{1}{6{,}5}$, welcher substantiell im Calciumchlorat enthalten war, konnte man mit Sicherheit nur auf ein Ausbringen von 52,5 % rechnen, während die übrigen 47,5 % teils während des Einkochens der Laugen auch noch in $CaCl^2$ übergingen, teils als unkrystallisierbar in der letzten Mutterlauge zurückblieben. Und zwar konnte man annehmen, dafs von den $\frac{1}{6{,}5}$ Teilen Chlor nur 70 % oder 0,1077 als $KClO^3$ in Lösung erhalten, und dafs hiervon wiederum nur 75 % oder 0,080775 als festes Kaliumchlorat gewonnen wurden, während 25 % oder 0,026925 als unkrystallisierbar in der letzten Mutterlauge gelöst blieben. Dieser Teil diente zwar wieder zur Chlorentwickelung, ging aber schliefslich doch auch in Form von $CaCl^2$ (resp. KCl) verloren.

Chlor im Chlorcalcium.

Hiernach fand folgende Verteilung der in die Absorptionsgefäfse eingetretenen Chlormenge statt:

In der Chloratrohlauge als $CaCl^2$ verloren	= 0,84615
Während des Eindampfens in $CaCl^2$ übergegangen .	= 0,04615
In der Mutterlauge als Chlorat zurückgeblieben . .	= 0,02693
Im fertigen Kaliumchlorat enthalten	= 0,08077
	1,00000.

Von der Gesamtmenge des Chlors gingen also direkt 0,8923, und wenn man noch die erschöpfte Brühe des Mutterlaugen-Chlorentwicklers dazu rechnete,

0,9102

als Chloride, namentlich als $CaCl^2$, verloren.

Eine Verwertung dieser großen Mengen von Chlorcalcium war ausgeschlossen, und für die Gewinnung des Chlors daraus gab es noch keine ökonomisch durchführbare Fabrikationsmethode [1]). Dagegen hoffte man das Chlor wiedergewinnen zu können, wenn man statt des Kalkes Magnesia anwandte, weil das $Mg Cl^2$ sich durch überhitzten Wasserdampf leichter als das $Ca Cl^2$ unter Entbindung von Chlorwasserstoff in MgO überführen ließ. Siehe die englischen Patente von W. Weldon von 1871 und 1881, und auch das D. R. P. von Ernst Solvay No. 833 vom 17. Juli 1877.

Patent Muspratt & Eschellmann.

Im Jahre 1883 nahmen die Herren Edmund K. Muspratt & G. Eschellmann ihre ersten Patente [2]) auf ein Verfahren zur Darstellung von chlorsaurem Kali mit Anwendung von Magnesia an Stelle von Kalk.

Der wesentliche Inhalt dieser Patentschrift lautete:

Bei dem alten Verfahren mit Kalk bleiben etwa 25 bis 30 % Kaliumchlorat in der Mutterlauge, welche mit dem Chlorcalcium verloren gehen.

---

[1]) Vergl. die Patente von Ernst Solvay auf Zersetzung von $CaCl^2$: D. R. P. Klasse 12:

No. 1 185 vom 20. Februar 1877,
No. 13 528 vom 2. Juli 1880,
No. 29 846 vom 7. Mai 1884,
No. 31 210 vom 7. Mai 1884,
No. 32 331 vom 3. Dezember 1884,
No. 34 404 vom 28. Juli 1885,
No. 34 690 vom 8. August 1885;

ferner von J. Townsend vom 15. März 1884, D. R. P. 29 307 auf Erzeugung von Chlor aus einem Gemisch von $Na Cl$ u. $CaCl^2$ mit $MgSO^4$, ferner von Ch. Taquet vom 16. Juni 1884 auf Zersetzung von $CaCl^2$ mit SiO^2 und MnO^2, ferner das Englische Patent No. 731 vom 9. Januar 1885 von T. Twynam auf Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlorcalciumlösungen durch Ausfällen eines Calciumoxychlorids und Erhitzen derselben, ferner Bramley, engl. Patent 8280 vom 6. Juni 1887, endlich J. Plummer, engl. Patentanmeldung No. 17772 vom 27. Dezember 1887.

Über das Verhalten von Chlorcalcium gegen Wasserdampf in höherer Temperatur hat Dibbits (Fortschritte der Chemie 1879 p. 132) einige Versuche gemacht. Das krystallisierte Chlorcalcium ($CaCl^2 + 6 H^2O$) verliert leicht 5 Mol. H^2O und wird bei 80° C. in trockener Luft wasserfrei. Verliert das Salz sein Krystallwasser unter 130° C., so entbindet sich dabei eine Spur HCl. Die Entwickelung von Salzsäure wird erst zwischen 130 und 140° C. merklich, beträgt aber höchstens $0_{,03}$ %. Die Zersetzung des $CaCl^2$ durch Wasser hängt allein von der Temperatur ab, und nicht von dem Verhältnis von $Ca Cl^2$ zu H^2O.

[2]) D. R. P. 26608 vom 4. September 1883, Klasse 75.

Bei dem neuen Verfahren mit Magnesia wird dieselbe mit Wasser zu einer Milch angerührt und unter beständigem Umrühren in dieselbe Chlorgas eingeleitet. Es entsteht eine Lösung von $MgCl^2O^6$ und $MgCl^2$. Dieselbe wird mit Chlorkalium erhitzt und dadurch eine Lösung von $KClO^3$ und $MgCl^2$ erhalten, aus welcher man den gröfsten Teil des $KClO^3$ durch Auskrystallisierenlassen gewinnt. Die abfallende Mutterlauge wird weiter erhitzt und das dabei noch in Lösung verbliebene $KClO^3$ durch Krystallisation ausgefüllt, so dafs die Mutterlauge nur noch $MgCl^2$ enthält.

Zur Wiedergewinnung des Chlors und der MgO läfst man die letzte Lauge abkühlen und erstarren, und bewirkt die Zersetzung auf bekanntem Wege durch Wärme. Ein geringer Gehalt der resultierenden Magnesia an $MgCl^2$ beeinträchtigt die Wiederverwendung bei einer neuen Operation nicht.

Zu diesem Patent nahmen dieselben Herren ein Zusatzpatent*) folgenden Inhalts: Zusatzpatent.

Die Chloratrohlauge enthält $MgCl^2O^6$ und $MgCl^2$ in dem Molekularverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 5,5. Diese Rohlauge wird bis zu 64 bis 76,6° Tw. (35° bis 40° Baumé) konzentriert und dann abkühlen gelassen, wobei $MgCl^2$ auskrystallisiert. Die restierende Lauge enthält dann noch $1\,MgCl^2O^6$ auf $4\,MgCl^2$. Diese Lauge wird mit Chlorkalium zersetzt unter Bildung von $KClO^3$ und $MgCl^2$. Durch Krystallisation scheidet sich die Hauptmasse des ersteren ab. Die verbleibende Mutterlauge enthält noch 5 bis 10 % vom Gesamtgehalt des $KClO^3$, deren Gewinnung nicht lohnt.

Diese Mutterlauge wird mit Salzsäure und Wasserdampf behandelt und das dabei entwickelte Chlorgas wieder absorbiert in Magnesia- oder Kalkmilch. Die Salzsäure im Überschufs enthaltende Brühe wird mit kohlensaurer Magnesia neutralisiert und bildet alsdann eine mit einer sehr geringen Menge von KCl verunreinigte Lösung von $MgCl^2$. Man dampft dieselbe bis 90,6° Tw. (45° Baumé) ein und läfst sie erkalten und erstarren. Das erhaltene feste $MgCl^2$ kann als solches dem Handel übergeben, oder auf bekannte Weise durch Erhitzen wieder in MgO übergeführt und zur Erzeugung von Kaliumchlorat benutzt werden. Der geringe Gehalt an unzersetztem $MgCl^2$ ist hierbei in keinerleiweise hindernd.

Gegenwärtig wird dies Verfahren in der Fabrik der Herren Praktische Ausführung.

*) D. R. P. 27730 vom 6. November 1883, Klasse 75.

James Muspratt & Sons in Widnes in folgender Weise ausgeführt[1]):

Rohmaterial.

Als Rohmaterial dient Magnesit von Euböa, welcher in drei Formen in den Handel kommt: hart, weich und erdig. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 2,8 und 3,08. Der Magnesit enthält außer kohlensaurer Magnesia wechselnde Mengen von kohlensaurem Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, kieselsaurer Magnesia, Sand, und Spuren von Kupfer und Mangan.

Magnesit:

$MgCO^3$	93,40	97,10	93,00
$CaCO^3$	3,40	1,20	2,26
Unlösliches, Fe^2O^3 etc. . .	2,70	1,50	4,20
H^2O	—	—	0,40
	99,50	99,80	99,86

Eine andere Analyse von Magnesit von Euböa giebt Christomanos[2]):

$MgCO^3$ = 94,40 %
$CaCO^3$ = 4,40 -
Fe^2O^3 = 0,08 -
SiO^2 = 0,52 -
H^2O etc. = 0,54 -
100,00 %.

Der Magnesit giebt beim Brennen seine Kohlensäure bei einer niedrigeren Temperatur ab als Kalkstein und hinterläßt etwa sein halbes Gewicht Magnesia. Die in richtiger Weise gebrannte Magnesia ist sehr leicht, ganz weich wie Kreide und hat oft eine strahlige und säulenförmige Struktur ähnlich der Stärke. Das spezifische Gewicht beträgt etwa 3,07. Die Magnesia wird sehr leicht zu stark gebrannt und geht dabei über in eine sehr harte, dichte und etwas krystallinische Masse, deren specifisches Gewicht bis zu 3,61 steigt. In diesem Zustande ist sie zur Chlorabsorption unbrauchbar.

Das Mangan ist im Magnesit häufig in Form der spießigen Krystalle von Pyrolusit enthalten und geht beim Brennen über in Mn^3O^4, welches der Magnesia eine hellgelbliche oder rosarote Färbung, je nach seiner Menge, mitteilt.

---

1) Higgins, Journal of the Society of Chemical Industry, Aprilheft 1887, p. 248.

2) Chemiker-Zeitung, 1886, p. 1337; auch Chem. Ind. 1887, p. 50.

Gebrannte Magnesia:

Mg O	89,80	91,00	90,56	92,704	92,70
Ca O	4,00	4,71	4,54	4,086	4,00
CO^2	4,50	1,00	3,90	2,600	0,70
SiO^2 etc. . . .	1,70	2,30	1,00	0,610	2,60
	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00

Magnesia ist nur sehr wenig löslich in Wasser und läfst sich nicht löschen wie Kalk. Um sie zur Chlorabsorption zu verwenden, mufs man sie daher ganz fein mahlen und durch Umrühren in Wasser suspendiert erhalten. Wie nicht anders zu erwarten ist, absorbiert die so bereitete Magnesiamilch das Chlorgas nicht so leicht wie Kalkmilch, und auch die durch die Reaktion verursachte Temperaturerhöhung der Flüssigkeit ist unter sonst gleichen Umständen nicht so beträchtlich wie bei Anwendung von Kalk. Die gewöhnliche Sättigungstemperatur eines Magnesia-Oktagons ist ungefähr 43° C., variiert aber natürlich mit der Flüssigkeitsmasse, der Stärke des Chlorgases und der Schnelligkeit der Absorption. Bei Anwendung einer grofsen Flüssigkeitsmenge und starkem Chlorgase betrug die höchste jemals beobachtete Sättigungstemperatur 60° C., während Kalkmilch, in ähnlicher Weise behandelt, sich bis zu einer weit höheren Temperatur erhitzen würde.

Magnesiamilch.

Absorption.

Temperatur.

Nasses Chlorgas zeigt nahezu keine Einwirkung auf trockene Magnesia oder auf bei 100° C. getrocknetes gefälltes Magnesiahydrat. Frisch gefälltes und in Wasser suspendiertes Magnesiahydrat absorbiert dagegen Chlor sehr schnell. Wenn man aber das Hydrat erst trocknet und dann in Wasser suspendiert, so wird das Chlor nicht so leicht absorbiert, wie von dem noch feuchten Hydrat.

Verhalten der Magnesia.

Auf die Eigenschaften der gesättigten Rohlauge scheinen die Flüssigkeitsmenge, die Stärke des Chlorgases und die Temperatur der Sättigung innerhalb gewisser Grenzen ohne besonderen Einflufs zu sein: Ein Oktagon, welches mit starkem Chlorgase in einem Tage gesättigt wird, zeigt dieselbe Proportion von Chlorat zu Chlorid, wie ein anderes, welches mit schwachem Chlorgase erst in viel längerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur gesättigt wird.

Rohlauge und

Wie auch Lunge erwähnt, findet die Umwandlung des unterchlorigsauren Kalkes in Calciumchlorat schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, vorausgesetzt, dafs die Einwirkung des Chlors

Chloratbildung.

lange genug fortgesetzt wird, und zwar werden etwa 70 % schnell, die übrigen 30 % langsam in Chlorat übergeführt. Ganz ebenso bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Leichtigkeit Magnesiumchlorat. Aber während man beim Kalk die beiden Reaktionen verfolgen kann:

$$2\,CaO + 4\,Cl = CaCl^2 + CaCl^2O^2$$
$$3\,CaCl^2O^2 = 2\,CaCl^2 + CaCl^2O^6,$$

scheint bei der Magnesia das Resultat der ersten Reaktion: Magnesiumhypochlorit, nur eine sehr kurze Existenzdauer zu besitzen. Es möchte scheinen, als ob jedes etwa gebildete Hypochlorit sofort in Chlorat übergeführt würde, ehe das Chlor neue Magnesia angriffe.*) Denn aus Magnesiamilch kann man durch Einleiten von Chlor — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — keine eigentliche Bleichflüssigkeit herstellen. Ein Muster von Oktagonlauge, welche während sehr kalten Wetters und mit verdünntem Chlorgase bereitet worden war, so daß die Temperatur derselben sich nie weit vom Gefrierpunkte entfernt hatte, ergab bei der Prüfung mit arseniger Säure nur einen äußerst geringen Gehalt an Hypochlorit. Nach Filtration besaß die Lauge eine tief purpurrote Färbung und bewies gleichzeitig, daß die Reaktionen der Chloratrohlaugenbildung sich bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur vollendet hatten. Zwei andere Oktagons, welche benutzt wurden, um die letzten Chlormengen aus den Endgasen einer Reihe von Oktagons zu absorbieren, und daher niemals starkes Chlorgas erhielten, konnten in dieser Weise gesättigt werden. Dieselben erforderten dazu mehr als eine Woche Zeit, ergaben aber trotzdem schließlich eine Chloratrohlauge von derselben Beschaffenheit wie die in kurzer Zeit hergestellte. Andererseits zeigte ein Versuch, die Absorption in einem Magnesia-Oktagon durch Einleiten von Dampf zu beschleunigen, daß dadurch die Bildung von $MgCl^2$ begünstigt wurde, und zwar bis zur Proportion von etwa 5,5 : 1.

Beurteilung der Sättigung.

Die äußerliche Beurteilung des Sättigungsgrades der Magnesialauge ist nicht so leicht wie diejenige der Kalklauge. Wenn die mit Kalk hergestellte Chloratrohlauge die rosarote bis violette Färbung annimmt, so ist dies ein sicheres Zeichen, daß die Sättigung sehr bald eintreten wird oder schon erreicht ist. Anders verhält sich die mit Magnesia hergestellte Chloratrohlauge: diese

*) Vergleiche auch Hurter, Journal of the Society of Chem. Ind. 1887 p. 337 u. Chem. Ind. 1888, p. 28.

nimmt nämlich die rote Färbung schon bald nach Beginn der Chlorabsorption an, so daſs rote Laugen erhalten werden, welche noch eine sehr groſse Menge ungelöster Magnesia enthalten und daher noch viel Chlor aufnehmen können.

Je röter die gebrannte Magnesia durch das in ihr enthaltene Mn^3O^4 oder Mn^2O^3 gefärbt ist, um so intensiver ist auch die Färbung der daraus bereiteten Chloratrohlauge. Bei Anwendung von sehr reiner Magnesia ist die gesättigte Lauge nahezu farblos.

Steifwerden.

Eine merkwürdige und sehr lästige Erscheinung muſs hier noch erwähnt werden: Während der Behandlung der Magnesiamilch mit Chlor geht mitunter der ganze Inhalt des Oktagons in einen mehr oder weniger steifen breiigen Zustand über, welcher während eines gewissen Grades der Sättigung eintritt und dann einige Zeit lang anhält. Wahrscheinlich wird diese Erscheinung dadurch veranlaſst, daſs das gebildete $Mg Cl^2$ sich mit der noch vorhandenen Magnesia zu einem Oxychlorid verbindet. Diese Oktagons lassen sich schlieſslich ebenso gut sättigen wie die anderen, erfordern aber wegen der groſsen mechanischen Schwierigkeit der Agitation eine etwas andere Behandlung.

Proportion.

Das Molekülverhältnis von Chlorid zu Chlorat in der gut gesättigten Magnesia-Chloratrohlauge weicht nur sehr wenig von dem theoretischen Verhältnis 5 : 1 ab, es ist gewöhnlich 5,1 : 1 oder noch weniger. Da nun das Chlorgas fast stets geringe Spuren von Salzsäuredämpfen mit sich führt, so kann also der Verlust an Chlor durch Zersetzung von Hypochlorit oder Chlorat in Sauerstoff und Chlorid nur äuſserst gering sein.

Während die mit Kalk bereitete Chloratrohlauge eine Proportion zeigt, welche meistens zwischen 5,3 : 1 und 5,8 : 1 variiert, und welche bei guter Arbeit im Durchschnitt 5,4 : 1 beträgt, bleibt die Proportion in der Magnesia-Chloratrohlauge nahezu konstant 5,1 : 1, wie stark man auch die Lauge machen mag. Man hat Laugen von allen Stärken bis zu 1,25 spez. Gew. oder 50° Tw. dargestellt, ohne diese durchschnittliche Proportion zu verschlechtern (5,0 : 1 bis 5,2 : 1).

Vorzug.

Dieser kleinere Gehalt an Chloriden in den Magnesia-Chloratrohlaugen bildet einen wichtigen Vorzug des Verfahrens. Man erhält hierbei ungefähr 7 % weniger Chloride als bei Anwendung von Kalk.

Die fertige Magnesia-Chloratrohlauge bleicht Lakmus infolge einer Spur aufgelösten Chlorgases. Kocht man dieselbe fort, so zeigt die Lauge alkalische Reaktion durch die kleine Menge gelöster Magnesia.

Es scheint also, daſs die Magnesialaugen stets ungesättigt bleiben, und daher in Bezug auf Chloratverluste während des Einkochens dieselben Vorteile bieten wie die Kalk-Chloratrohlauge, welche man absichtlich alkalisch gelassen oder durch Zusatz von Kalk alkalisch gemacht hat, um sogenannte „rote Einkochungen" zu erzielen.

Ein-dampfung. Das Magnesiumchlorat zersetzt sich beim Einkochen nicht leichter als das Calciumchlorat. Beide Verbindungen scheinen auch ziemlich denselben Grad an Krystallisationsunfähigkeit zu besitzen. Während aber das $CaCl^2$ nur schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, kann man die Lösung von $MgCl^2$ leicht soweit eindampfen, daſs dieselbe durch Abkühlen zu einer harten Masse erstarrt. Hierauf gründet sich die weitere Behandlung der Magnesia-Chloratrohlauge.

$MgCl^2$ Krystalle. Dieselbe, welche gewöhnlich eine Stärke von 40 bis 50° Tw. hat, wird eingedampft, bis beim Abkühlen ungefähr 50 % des vorhandenen $MgCl^2$ herauskrystallisiert. Es ist nicht ratsam, die Konzentration weiter zu treiben, weil dann die Siedetemperatur zu hoch steigt und die Krystalle beim Abkühlen in den Krystallisiergefäſsen so hart und dicht sich ansetzen, daſs man groſse Schwierigkeit hat, dieselben zu entfernen.

Die auf diese Weise abgeschiedenen Chlormagnesiumkrystalle bestehen aus $MgCl^2 + 6H^2O$ und enthalten ca. 44 % $MgCl^2$. Die darüberstehende konzentrierte Chloratlauge enthält dann Chlorid und Chlorat in dem Verhältnis von ungefähr 2,8 : 1. Enthielt die Chloratrohlauge $CaCl^2$, so findet sich derselbe in dieser konzentrierten Lauge neben dem Rest von $MgCl^2$.

Behandlung mit Chlorkalium. Diese Lauge wird nun in einer Pfanne unter Zusatz von Chlorkalium erhitzt. Auf diese Operation muſs viel Sorgfalt verwendet werden; denn bei dem geringen Lösungsvermögen der konzentrierten Lauge darf das Chlorkalium nur in kleinen Quantitäten zugefügt werden, und zwar die nächste immer erst nachdem die vorhergehende bereits aufgelöst ist, oder man läuft Gefahr, daſs ein mehr oder weniger groſser Teil des KCl ungelöst bleibt. Auſserdem muſs man so genau als möglich die theoretisch erforderliche Menge von Chlorkalium, oder höchstens eine Kleinigkeit weniger anwenden. Denn da die ganze Einkochung nur kurze Zeit dauert, so erleidet man so gut wie keine Verluste an Chlorat durch Zersetzung. Fügt man also weniger KCl zu, als die Theorie verlangt, so ist der Überschuſs an $MgCl^2O^6$ für die Fabrikation verloren und kann nur in dem Mutterlaugen-Chlor-

entwickler noch verwertet werden; jeder Überschufs an K Cl aber verbindet sich mit $MgCl^2$ und krystallisiert als Carnallit: $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$ mit dem $KClO^3$ zusammen aus und ist durch Waschen schwer zu entfernen. Diese Carnallitbildung verhindert auch die Ermittelung des angewendeten Chlorkaliumüberschusses durch Analyse der Mutterlauge.

Wenn alles Chlorkalium gelöst und eine genügende Konzentration erreicht ist, läfst man die Lauge in Krystallisiergefäfse ablaufen. Bei dem sehr grofsen Gehalt an Chlorat in so kleinem Flüssigkeitsvolumen scheiden sich die Krystalle von $KClO^3$ aufserordentlich schnell ab, und zwar zuerst aus der noch heifsen Flüssigkeit in Form von dünnen Blättchen, später, wenn die Lauge abkühlt, in Form von Nadeln, welche neben- und übereinander-gereiht, zu gebrechlichen Krystallgebilden emporwachsen, ähnlich den Carnallitnadeln und ganz verschieden von den derben, körnigen Rohkrystallen des Kalkverfahrens.

Rohkrystalle.

Die auf diese Weise erhaltenen Rohkrystalle sind sehr schön rein, da die ganze Einkochung mit Chlorkalium in wenigen Stunden bewirkt wird, die Lauge also auch nur wenig Zeit hat, sich mit dem Eisen der Pfanne zu verunreinigen.

Die Operationen des Umkrystallisierens im Krystall- und Chlorathause werden in derselben Weise betrieben, wie beim Kalkprozefs beschrieben worden ist. Die Auflösungslaugen reichern sich nur sehr langsam mit Chloriden an und brauchen daher nur selten durch frisches Wasser erneuert zu werden.

Raffinieren.

Die eigentliche Chloratfabrikation geht also glatt von statten und bietet dem Kalkverfahren gegenüber den Vorteil einer gröfseren Ausbeute. Und zwar aus zweierlei Ursachen:

Durch die Konzentration der Chloratrohlauge und Entfernung von ca. $\frac{23}{51}$ des $MgCl^2$ in fester Form wird das Volumen der schliefslich abfallenden Mutterlauge auf ungefähr $\frac{28}{51}$ desjenigen Volumens reduziert, welches man ohne die Konzentration erhalten würde.

Mutterlauge.

Ferner ist $KClO^3$ in $MgCl^2$-Lauge weniger löslich als in $CaCl^2$-Lauge. Die bedeutend geringere Menge an Magnesia-Mutterlauge enthält also auch noch pro Liter weniger $KClO^3$ in unkrystallisierbarer Form aufgelöst als die Kalk-Mutterlauge. Die letztere enthält selten weniger als 30 bis 35 g $KClO^3$ im Liter, während die Magnesia-Mutterlauge bei kaltem Wetter nur

10 g, und bei heifsem Wetter nur höchstens 19 bis 20 g $KClO^3$ im Liter enthält.

Ausbeute.

Beide Umstände wirken zusammen, um eine Ausbeute von 90 % der dem angewendeten Chlorkalium entsprechenden Menge von Kaliumchlorat zu ermöglichen, während man beim Kalkverfahren mit Sicherheit nur auf ein Ausbringen von 75 % rechnen kann.

Verwertung des Chlormagnesiums.

Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens bietet die Verwertung des Chlormagnesiums. Von der Zersetzung desselben in Chlor oder Chlorwasserstoff und Magnesia nahm man nach vielen kostspieligen Versuchen bald Abstand, weil das Verfahren sich als zu teuer herausstellte. Dagegen bemühte man sich, den kommerziellen Erfolg des Magnesia-Verfahrens darauf zu gründen, dafs man das Chlormagnesium als solches in eine gut verkäufliche Form brachte. Und dies ist den Herren James Muspratt & Sons in der That gelungen.

Die Mutterlauge des Magnesiaverfahrens enthält $MgCl^2$, $CaCl^2$ und $KClO^3$, aufserdem etwas Gips, von den Sulfaten des Chlorkaliums herstammend, und eine kleine Menge von H^2MgO^2, welche die Lauge alkalisch macht.

Die Chlormagnesiumkrystalle aus der konzentrierten Chloratrohlauge lassen sich zwar leicht und gut waschen, enthalten aber trotzdem immer noch beträchtliche Mengen von Magnesiumchlorat.

Mutterlaugen-Chlorentwickler.

Man löst dieselben in Wasser auf und behandelt die Lösung mit der Mutterlauge zusammen in einem Chlorentwickler mit Salzsäure, um zunächst das Chlorat zu zerstören und das Chlor wiederzugewinnen. Wenn der Entwickler etwa 60° C. warm wird, so findet die Gasentwickelung unter Phosphorescenz statt, verursacht durch die Zersetzung von ClO^2. Wenn man den Dampf nicht ununterbrochen einströmen läfst, oder den Zuflufs der Mutterlauge nicht sorgfältig überwacht, so kann eine heftige, von einer Lichterscheinung begleitete Explosion entstehen, welche den Deckel des Entwicklers zerstören, und die in der Nähe befindlichen Arbeiter an Leben und Gesundheit schädigen kann. Vergl. Seite 42.

Man setzt das Abtreiben des Chlors mit Dampf so lange fort, bis die abfliefsende Brühe nicht mehr nach Chlor, sondern eher nach Salzsäure riecht, von dem kleinen Überschufs an Säure, den man anwenden mufs, um sicher zu sein, alles Chlorat zerstört zu haben.

Die saure Chlormagnesiumbrühe wird mit Magnesit oder Magnesiapulver neutralisiert und entwickelt dabei einen sehr starken, süfsen Geruch, welcher sich viel deutlicher bemerkbar macht als beim Neutralisieren der sauren Manganbrühe der Weldon'schen Chlorentwickler.

Behandlung der Brühe.

In dem Neutralisierbrunnen darf kein metallisches Eisen vorhanden sein, weil der dann sich entwickelnde Wasserstoff das vorhandene Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduzieren würde. Dieses aber würde durch Magnesia nur höchst unvollständig als grünes Eisenoxydulhydrat gefällt werden und eine Lauge erzeugen, welche sich rötlich färbt und längere Zeit hindurch kleine Mengen von Eisen abscheidet.

Nach Beendigung der Neutralisation läfst man eine dem vorhandenen $CaCl^2$ entsprechende, abgemessene Menge einer konzentrierten Lösung von Kieserit von Stafsfurt, $MgSO^4 + H^2O$, zufliefsen und pumpt dann das ganze Laugengemisch in Klärgefäfse. Hier setzt sich das Eisen und ein grofser Teil des Gipses ab; die darüber stehende Chlormagnesiumlauge ist prachtvoll grün gefärbt und sehr klar. Die Abscheidung des Gipses ist jedoch nicht vollkommen: ein Teil davon überzieht die Wände der Klärgefäfse mit einer dichten krystallinischen Kruste und verursacht leicht Verstopfungen, wenn man Röhren benutzt, um die Lauge fortzuleiten.

Die Chlormagnesiumlauge wird nur konzentriert. Ursprünglich benutzte man dazu eben solche schmiedeeiserne Pfannen, wie man sie in Stafsfurt zu demselben Zweck in Gebrauch hat; dieselben wurden aber in Widnes so stark angegriffen, dafs man sie durch gufseiserne Kessel ersetzen mufste. Und selbst diese werden — wenn auch in viel geringerem Grade — von $MgCl^2$ angegriffen. Die Quantität Eisen, welche während einer Operation von einem gufseisernen Kessel aufgelöst wird, ist sehr gering, aber doch schon genügend, um dem Chlormagnesium eine starke Färbung zu verleihen.

Konzentration.

Viel Zeit und Mühe ist darauf verwendet worden, Mittel aufzufinden, um die Wirkung dieser Lauge auf Eisen zu verhindern, aber ohne Erfolg! Es erscheint unmöglich, bei den Temperaturen, welche man beim Eindampfen der Lauge anwenden mufs — man überschreitet selbst die Siedetemperatur von 150° C. — die Bildung kleiner Mengen von Salzsäure zu vermeiden, welche jedes Eisen angreifen. $MgCl^2$ kann aber auch direkt auf Eisen reagieren, gemäfs der Formel:

Aktion des $MgCl^2$ auf Eisen.

$$MgCl^2 + Fe + 2H^2O = H^2MgO^2 + FeCl^2 + H^2,$$

und diese Reaktion findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Dies ist auch der Grund, weshalb chlormagnesiumhaltiges Speisewasser eine so zerstörende Wirkung auf Dampfkessel ausübt. Eine höhere Temperatur und ein galvanischer Strom beschleunigen die Reaktion. Wenn man ein schmiedeisernes Gefäfs mit glänzender metallischer Oberfläche mit einer starken Lösung von $MgCl^2$, welche durch Zusatz von etwas Magnesia alkalisch gemacht ist, füllt und einige Zeit stehen läfst, so entsteht ein grüner Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, welcher später sich oxydiert und rot wird. Das Eisen des Gefäfses wird also dabei oberflächlich aufgelöst. Zink und Blei werden in ähnlicher Weise angegriffen, nur noch stärker. Ein Zink- und Platinplattenpaar in eine Lösung von $Mg Cl^2$ eingesetzt und erhitzt, giebt eine reichliche Entwickelung von Wasserstoff.

Während des Eindampfens der anfänglich klaren, grünen Chlormagnesiumlauge geht dieselbe sehr bald in einen weifslich schlammigen Zustand über durch ausgeschiedenen Gips, welcher in der schwachen Chlormagnesiumlauge in beträchtlichem Mafse löslich ist.

Enthält die Lauge Eisen gelöst, so wird dasselbe während des Einkochens nicht oxydiert, noch auch durch die in der Lauge vorhandene freie Magnesia ausgefällt. Die Lauge bleibt alkalisch während der ganzen Operation, und auch ein schliefslich zugefügter Überschufs an Magnesia vermag das Eisen nicht zu fällen, welches als Eisenchlorür in Lösung bleibt, als solches mit dem Chlormagnesium erstarrt und dann durch allmählich fortschreitende Oxydation zu Eisenoxydhydrat dem Produkte eine Reihe von Färbungen mitteilt, welche dem Fabrikanten so wohl bekannt ist. Oft hat man eine violette oder hellpurpurrote Färbung beobachtet, welche durch Zufügung von Wasser zerstört wurde. Den Grund dieser Erscheinung hat man nicht festgestellt, doch vermutet man denselben in der Existenz eines Doppelchlorürs von Eisen und Kalium oder Magnesium.

Um aber ein tadelfreies, farbloses Chlormagnesium zu erzeugen, mufs man das Eisen entfernen. Und zwar geschieht dies auf folgende Weise:

Oxydation der Lauge.

Man dampft die Lauge in einem gufseisernen Kessel zu einem möglichst kleinen Volumen bis nahe zu dem Punkte ein, bei dem man dieselbe erstarren lassen will und oxydiert das Eisenchlorür durch Einblasen von Luft oder Zufügen von Salpeter zu Eisenoxyd. Die Farbe der Chlormagnesiumlauge geht dabei von

einem schmutzigen Weiſs in ein glänzendes Gelb über und der dabei entweichende Dampf riecht schwach sauer.

Nun wird schnell Magnesia zugefügt und das Feuer abgestellt. War die Oxydation vollständig, so wird durch die Magnesia das Eisen vollständig gefällt. Die Lauge setzt sich schnell ab, wird sehr schön klar und hat eine grünliche Färbung. Sobald sie genügend abgekühlt ist, wird sie in Fässer gefüllt, in denen sie sehr schnell erstarrt. Das auf diese Weise fabrizierte Chlormagnesium ist sehr schön weiſs, frei von Eisen und Chlorcalcium und enthält 47 % $MgCl^2$.

Der Bodensatz in dem Kessel besteht aus Eisenoxyd, Gips, Magnesia und ungefähr 30 % $MgCl^2$.

Weldon's Vorschläge.

Als Weldon im Jahre 1871 und später 1881 vorschlug, Magnesia an Stelle von Kalk zur Fabrikation von chlorsaurem Kali zu benutzen, hatte er die Absicht, aus dem abfallenden Chlormagnesium das Chlor oder Salzsäure wiederzugewinnen und die Magnesia immer wieder zu benutzen. Er fand aber bald, daſs dies unpraktisch war. Auch die Herren Gamble in St. Helens haben Erfahrungen darüber gesammelt, wie schwierig es ist, aus $MgCl^2$ durch Calcination alles Chlor auszutreiben.

Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen und wenigstens die Magnesia wiederzugewinnen, nahm W. Weldon 1883 mehrere Patente*) auf Verwertung der Magnesia-Mutterlaugen der Chloratfabrikation in der Absicht, dabei zugleich Schwefel zu fabrizieren.

Er behandelte Soda-Rückstände des Leblanc-Verfahrens mit Wasser unter Dampfdruck, und erhielt dabei nach der Formel

$$2\,CaS + 2\,H^2O = H^2CaO^2 + H^2CaS^2$$

eine Lösung von Calciumhydrosulfür. Diese versetzte er mit Chlormagnesiumlauge und erhielt dabei entsprechend der Formel

$$MgCl^2 + H^2CaS^2 + 2\,H^2O = 2\,H^2S + CaCl^2 + H^2MgO^2$$

eine Entwickelung von Schwefelsauerstoff, die er zur Schwefelfabrikation benutzen wollte, und Magnesiahydrat, welches wieder zur Chlorabsorption dienen sollte.

Aber auch dieser Prozeſs ist nicht praktisch ausgeführt worden.

---

*) Engl. Patente No. 98, 99, 100 von 1883.

Vorher hatte sich auch Joseph Townsend in Glasgow mit dieser Frage beschäftigt und ein Patent auf folgendes Verfahren genommen [1]): Wenn man Chlormagnesiumlauge von 80 bis 100° Tw., welche etwas MnO^2 in Suspension enthält, mittels heifser Luft bis auf 115,5° C. erhitzt, so wird Chlor abgegeben. Es schadet nichts, wenn der Lauge bis 50 % $CaCl^2$ beigemischt ist. Townsend fügte noch etwas Salzsäure zu, um den Prozefs kontinuierlich zu machen.

Auch dies Verfahren dürfte aus verschiedenen Gründen bald wieder verlassen worden sein.

Muspratt's Verzicht auf Chlorgewinnung.

Wenn die Herren James Muspratt & Sons das Magnesiaverfahren seit 1883 aufnahmen, so waren sie dabei durch die englischen Handelsverhältnisse begünstigt, welche ihnen einen billigen Magnesit von Euböa lieferten und einen offenen Markt für Chlormagnesium boten, so dafs sie den Erfolg des Magnesiaverfahrens nicht von der Wiedergewinnung des Chlors und der Magnesia, sondern von dem Preise für das nebenbei fabrizierte Chlormagnesium konnten abhängig sein lassen.

Für Deutschland dürfte das Magnesiumverfahren unter solchen Bedingungen sehr wenig Aussicht haben, eingeführt zu werden, weil in Stafsfurt grofse Quantitäten von $MgCl^2$ als Nebenprodukt gewonnen werden.

Neueste Aussichten auf Chlorgewinnung.

Aber wenn man auch noch bis Juli 1887 die Produktion von Chlor aus Chlormagnesium für zu kostspielig und unpraktisch hielt, so ist diese Frage doch seit August 1887 in eine neue Phase eingetreten, und zwar durch eine vertrauliche Mitteilung des Herrn A. R. Pechiney in Salindres, Gare, dessen unermüdlichen Bemühungen es gelungen ist, ein Verfahren auszuarbeiten, mit dem er praktische Erfolge zu erzielen hofft. Zwar datieren seine diesbezüglichen Patente, die er in Gemeinschaft mit Weldon nahm, schon von 1884 her, doch scheint er das Verfahren erst jetzt in eine praktische Form gebracht zu haben.

Pechiney's Verfahren.

Seine Patentschrift über ein Verfahren zur Darstellung von Chlor aus teilweise entwässertem Magnesiumoxychlorid [2]) enthält folgende Angaben:

Weldon's Patent von 1881 auf Nutzbarmachung des im

---

[1]) Engl. Patent 1703 vom 30. April 1879.

[2]) Pechiney und Weldon, D. R. P. 31 071 vom 8. August 1884, Klasse 12, auf Chlordarstellung aus entwässertem Magnesiumoxychlorid mit weniger als 6 Äq. Wasser.

Chlormagnesium enthaltenen Chlors besteht darin, dafs zu einer Lösung von $MgCl^2$ freies MgO zugesetzt wird, wodurch die Lösung in ein festes Magnesiumoxychlorid verwandelt wird, welches mindestens 6 Mol. H^2O enthält. Die Gegenwart dieser 6 Mol. Wasser bewirkt, dafs beim Erhitzen im Luftstrome nur wenig freies Chlor, sondern meistens freies HCl entsteht.

Ganz anders, und zwar viel günstiger, gestaltet sich das Ergebnis, wenn man das Magnesiumoxychlorid zuerst bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur röstet, um einen Teil des Wassers zu verflüchtigen, so dafs ein weniger Wasser enthaltendes Oxychlorid, als bisher verwendet wurde, entsteht. Wenn man dies getrocknete Oxychlorid dann in einem zweiten Stadium bei Zutritt von Luft auf genügend hohe Temperatur erhitzt, so wird von dem Chlor des $MgCl^2$ beinahe 60 % in freiem Zustande, der Rest als HCl entwickelt.

Das entstehende MgO kann zum Sättigen der kondensierten Salzsäure benutzt werden, um wieder Oxychlorid darzustellen, oder es kann den Kreislauf durch Absorption von Chlor wieder von neuem beginnen.

Zur Ausführung dieses Verfahrens empfiehlt es sich, die Chlormagnesiumlauge so weit zu konzentrieren, dafs sie bei weiterem Erhitzen anfangen würde, Salzsäuredämpfe abzugeben und dann erst die Magnesia zuzusetzen, um die Bildung von Oxychlorid zu veranlassen; auch ist es günstig, den Zusatz des MgO in der Siedehitze vorzunehmen. Die Quantität der Magnesia soll so grofs sein, dafs das entstehende Oxychlorid beim Erhitzen nicht merklich erweicht. Zuweilen genügt dafür schon $^1/_2$ Äquivalent, aber am günstigsten scheint das Verhältnis von gleichen Molekülen MgO und $MgCl^2$ zu sein. Ein Überschufs an MgO hat weiter keine schädlichen Folgen, als dafs man später eine um so viel gröfsere Masse zu erhitzen hat.

Nachdem die Mischung bewirkt ist, läfst man unter stetem Umrühren erstarren und erhält dadurch kleine Stücke von richtiger Beschaffenheit für die weitere Behandlung.

Das Vortrocknen oder Rösten des Magnesiumoxychlorids geschieht am besten zwischen den Temperaturen 150 bis 200° C., und dabei entwickelt sich schon immer etwas Salzsäure.

Das Erhitzen im Luftstrom bis auf sehr hohe Temperatur läfst sich am besten in dem speciell dafür konstruierten Apparat*) Pechiney's erster Ofen.

*) Pechiney, D. R. P. 30841 vom 1. Juli 1884, Klasse 12.

ausführen. Derselbe besteht aus vier senkrechten Muffeln oder Arbeitskammern mit sehr dicken Wänden, welche abwechselnd oben und unten miteinander kommunizieren. Neben diesen Kammern sind zwei Wärmespeicher vorhanden, wie bei Regenerativöfen, welche durch die abziehenden Feuergase abwechselnd erhitzt werden. Man läfst die Feuergase abwechselnd in der einen oder der anderen Richtung durch die Muffeln streichen, deren Wandungen als Wärmequelle für die zu erhitzenden Substanzen dienen sollen. Sobald die Muffelwände genügend stark glühend sind, giebt man den Feuergasen eine andere Richtung und füllt den zu erhitzenden Körper ein. Wenn die Zersetzung desselben durch die in den Wänden aufgespeicherte Wärme vollendet ist, entleert man die Kammer, erhitzt und beschickt sie von neuem.

Der Patentanspruch erstreckt sich auf einen Ofen zur Erhitzung fester Substanzen ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen, zum Zersetzen chemischer Verbindungen bei hohen Temperaturen mit oder ohne gleichzeitige Einwirkung von Luft, Wasserdampf oder anderen Gasen, hauptsächlich zur Zersetzung der Chloride des Mangans, der Magnesia und anderer in die betreffenden Oxyde und in freies Chlor oder Salzsäure, — bestehend in Kammern mit sehr dicken Wänden, welche durch die Flamme eines Regenerativofens erhitzt und dann mit dem zu zersetzenden Stoffe gefüllt worden, während man Luft oder Wasserdampf hindurchleiten kann.

Pechiney's Kondensator.

Pechiney hat ferner einen Apparat patentiert*), um die aus dem eben beschriebenen Ofen entwickelten Gase zu kondensieren. Derselbe besteht aus einem Sandsteinturm, ähnlich den gewöhnlichen Salzsäurekondensatoren von quadratischem oder rechteckigem Querschnitt, welcher mit horizontalen oder schwach geneigten Glasröhren durchsetzt ist, durch welche kaltes Wasser fliefst.

Der Patentanspruch bezeichnet einen Oberflächenkondensator oder Kühler für metallangreifende Gase und Dämpfe, bestehend aus der Verbindung von Glasröhren mit besonderen Querröhren und Rinnen.

Pechiney's zweiter Ofen.

Endlich hat Pechiney seinen Muffelofen noch dadurch ver-

*) D. R. P. 34397 vom 31. Mai 1885, Klasse 12. Die dazu gehörigen Zeichnungen sind im Journal of the Society of Chem. Ind. 1887, p. 783 reproduziert. Chem. Ind. 1886, p. 131.

bessert, daſs er die Heizvorrichtung beweglich machte[1]). Der Patentanspruch beschreibt einen Ofen zur Zersetzung von Metallchloriden, um Chlor daraus zu erhalten, bestehend in Arbeitskammern mit dicken Wänden, die durch die Flamme eines beweglichen Gasbrenners erhitzt werden. Der Gasbrenner besteht aus einem mittleren Kanal für das Heizgas und zwei seitlichen Kanälen für die Verbrennungsluft, welche durch die abziehenden Feuergase vorgewärmt wird. Die Verbrennung findet in Form einer Stichflamme statt, welche in die zu erhitzende Kammer gerichtet wird. Der ganze Brenner kann auf einer Schiebebühne von einer Kammer zur andern geschoben werden.

Bis Anfang 1888 scheint Pechiney seine Apparate derart vervollkommnet zu haben, daſs er damit zufriedenstellende Resultate erreichte.

Zustand Ende 1887.

Kürzlich hat Herr Professor James Dewar einen ausführlichen Bericht[2]) über den gegenwärtigen Stand des Pechiney'schen Verfahrens gegeben, und hat auch Herr Dr. Grüneberg von der Firma Vorster & Grüneberg in Köln durch eigene Anschauung in Salindres sich Kenntnis davon verschafft[3]). Aus beiden Berichten ergiebt sich folgendes:

W. Weldon gab 1884 die Anregung zu der heute vorliegenden Methode der Chlorgewinnung aus Chlormagnesium, welche seit seinem Tode mit bewunderungswürdiger Beharrlichkeit von A. R. Pechiney in Salindres verfolgt und verbessert worden ist, bis sie uns endlich heute als lebensfähiger Prozeſs entgegentritt. An der Entwickelung desselben nahm auſserdem auch noch Boulouvard teil, wie aus einem Briefe von Weldon hervorgeht[4]).

Das Verfahren setzt sich in Salindres aus folgenden fünf Operationen zusammen:

1. Auflösen von Magnesia in Salzsäure,
2. Bereitung des Magnesiumoxychlorids,
3. Zerbrechen und Absieben desselben,
4. Trocknen desselben,
5. Zersetzung des trockenen Oxychlorids.

Die erste Operation fällt natürlich fort, wenn man fertige

---

[1]) D. R. P. 35227 vom 20. August 1885. Die dazu gehörigen Zeichnungen sind im Journal of the Soc. of Chem. Ind. 1887, p. 783 reproduziert. Auch Chem. Ind. 1886, p. 190.

[2]) Journal of the Society of Chem. Industry 1887, p. 775—790 und 1888, p. 10.

[3]) Chem. Industrie 1888, p. 98.

[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 526.

Chlormagnesiumlauge zur Verfügung hat. Dieselbe wird bis zu einem Gehalt von 50 % $MgCl^2$ eingedampft und dann noch heiſs auf einem groſsen, tellerförmigen, um vertikale Achse drehbaren Herde[1]), welcher mit starkem Rührwerk versehen ist, mit Magnesiumoxyd vermischt. Die Reaktion vollzieht sich schnell, die Masse erhitzt sich, wird bald steif und schlieſslich steinhart.

Man gebraucht für 1 Äq. $MgCl^2$ ungefähr 1½ Äq. MgO.

Nasses Oxychlorid.

Ein Muster von Oxychlorid hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	= 41,10 %	
$MgCl^2$	= 35,00 -	; = 26,10 % Cl = 1,310 Äq. gegen MgO
MgO	= 19,84 -	
Verunreinigungen	= 4,00 -	
	100,00 %.	

Dieses Oxychlorid enthält ungefähr 6 Äq. Wasser.

Das Oxychlorid, welches Klumpen bis zu Faustgröſse bildet, wird, indem es zwei Walzen passiert, auf eine Korngröſse gebracht, welche bei der späteren Glühoperation ein leichtes Durchdringen der Luft gestattet. Das zerkleinerte Material wird abgesiebt, die feineren Teile wandern zur ersten Operation zurück, während nur Stücke von etwa Walnuſsgröſse zur späteren Verwendung kommen.

Der Wassergehalt dieses Oxychlorids[2]) würde die daraus zu entwickelnde Salzsäure zu sehr verdünnen und auch die Erzeugung von Chlor erschweren, muſs daher durch Austrocknen der Masse vermindert werden. Das Trocknen darf aber nur bei einer Temperatur von 250 bis höchstens 300° C. geschehen, weil sonst zu viel Salzsäure ausgetrieben wird.

Trocknung.

Diese Operation vollzieht sich in einem Trockenkanal von etwa 1 m □-Querschnitt, welcher von den heiſsen Gasen der später zu beschreibenden Zerlegungsöfen durchzogen wird. Zu dem Zwecke werden die Brocken des Magnesiumoxychlorids auf eiserne Wagen verteilt, welche im Querschnitt etwas kleiner sind als der Trockenkanal, letzteren auf Schienen passieren. Der Kanal ist am vorderen und hinteren Ende mit Schleusenvorrichtungen versehen, welche gestatten, die Wagen hinein- und herauszuschieben, ohne den Zug der Gase zu stören[3]).

---

[1]) Abbildung im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 777.

[2]) Nach Grüneberg beträgt der Wassergehalt des nassen Oxychlorids 15 bis 20 %.

[3]) Abbildung siehe Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 779.

Im Interesse eines schnellen Trocknens ist es erforderlich, dafs das Material locker dem heifsen Gasstrome ausgesetzt wird; dies wird erreicht durch Schichtung desselben in Lagen von 5—6 cm Höhe in eine Anzahl Etagen der Wagen, deren jede oberhalb des Materials noch freien Raum für Durchgang der Gase behält. Eine sinnreiche Vorrichtung ermöglicht dies*).

Die Wagen mit der so ausgetrockneten Masse werden, nachdem sie den Kanal verlassen, durch einen Aufzug auf die Zerlegungsöfen gehoben, um von hier aus die letzteren zu beschicken.

Folgende Tabelle giebt Aufschlufs über den Vorgang des Trocknens, bei welchem etwa 60 % des Wassers ausgetrieben werden:

% Cl im Oxychlorid		% H^2O im Oxychlorid		Während des Trocknens ausgetrieben, in % des nassen Oxychlorids	
nafs	trocken	nafs	trocken	Cl	H^2O
26,73	32,80	44,27	30,80	1,12	44
25,91	32,05	44,07	29,81	4,07	49
25,80	32,70	45,03	27,07	7,49	55
26,18	33,80	45,16	27,09	6,60	57

Im Durchschnitt geben 100 Gew.-Tl. nasses Oxychlorid 73,86 Gew.-Tl. getrocknetes Oxychlorid von folgender Zusammensetzung: **Trocknes Oxychlorid.**

Wasser	= 15,84 Gew.-Tl.	= 21,03 %	
$Mg\,Cl^2$	= 32,00 „	= 44,35 „	
Mg O	= 20,81 „	= 28,98 „	= 1,51 Äquiv.
Verunreinigungen	= 4,00 „	= 5,47 „	
	= 73,80 Gew.-Tl.	= 100,00 %	
Chlorgehalt . .	= 24,48 „	= 33,8 „	

Dies Oxychlorid enthält nur noch 2,5 Äquivalente Wasser.

Da diese poröse Masse ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann sie nicht in geschlossenen Retorten von aufsen erhitzt werden, sondern die Erhitzung mufs durch strahlende Wärme in dickwandigen Zellen geschehen, deren Wände vorher zum Glühen

---

*) Eine Abbildung der Vorrichtung zum schnellen Füllen der Etagenwagen siehe Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 781.

Zersetzungs-Öfen.

gebracht worden sind. Die dazu dienenden Öfen*), von welchen 2 ein System bilden, sind mit Regeneratoren zu vergleichen, welche abwechselnd durch die Gase eines Generators geheizt und zwischenzeitlich mit Magnesiumoxychlorid beschickt, zur Zerlegung desselben dienen. Sie bilden gröſsere Heizkörper von 3 m Höhe, 3 m Breite und 1 m Tiefe, welche je 9 vertikale Heizkammern von 3 m Höhe, 1 m Länge, aber nur 8 cm Weite enthalten.

Zwischen den Generatoren und diesen Öfen ist ein dritter Ofen eingeschaltet, welcher, auf Schienen laufend, und auf diesen abwechselnd vor den einen oder anderen der Zerlegungsöfen transportierbar, dazu dient, die zum Verbrennen der Generatorgase erforderliche heiſse Luft zu erzeugen, um dieselbe mit ersteren zu mischen. Er wird abwechselnd stets mit dem Zerlegungsofen verbunden, welcher vorgeheizt werden soll, bringt denselben auf die erforderliche Temperatur und empfängt die Verbrennungsgase, nachdem sie hier ihre Wirkung geübt, zurück; dieselben umspülen sodann seine Lufterhitzungskanäle von auſsen, um sodann, nachdem sie hier ihre Aufgabe erfüllt, in den oben beschriebenen Trockenkanal abzugehen. Für diese abwechselnde Zu- und Abführung der Gase sind mannigfache Rohrverbindungen und Verschlüsse erforderlich, welche aber, elegant konstruiert, gut funktionieren.

Sind die Heizkammern eines der Zerlegungsöfen auf helle Rotglut erhitzt, so wird der beschriebene Zwischenofen entfernt, mit dem zweiten Zerlegungsofen verbunden, und die Beschickung der Heizkammern mit getrocknetem Magnesiumoxychlorid geht vor sich. Sie ist schnell geschehen, denn oberhalb derselben befinden sich Fülltrichter, welche durch Öffnung eines Schiebers das Material in einigen Sekunden in die Kammer hinabgleiten lassen.

So geschehen, werden die Füllöffnungen gedichtet und nun der Apparat an das ganze System zur Kondensation und Absorption des Chlorgases angeschlossen. Ein gleichmäſsiger Luftstrom wird durch die Retorten durchgesogen, wobei das Oxychlorid, welches nach Grüneberg nur noch 5—6 % Wasser enthält, den gröſsten Teil seines Chlors als solches, teilweise aber auch in Form von Salzsäure abgiebt. Das Gasgemisch wird nun am oberen Teile des Apparates abgeführt und gelangt zuerst in

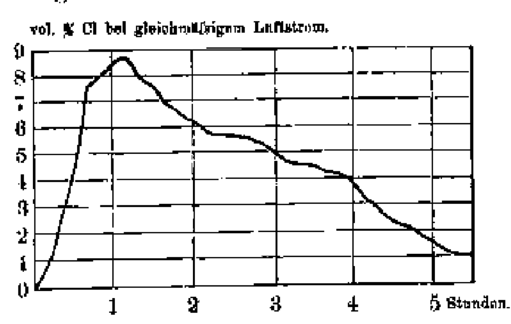
*) D. R. P. 35227 vom 20. August 1885, siehe auch die Abbildungen im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 783. Chem. Ind. 1886, p. 106.

einen eigenartig konstruierten Kühler[1]. Derselbe besteht aus einem kleinen Sandsteinturm, welcher von 180 nahezu horizontal liegenden Glasröhren von etwa 3 cm Durchmesser durchzogen ist, durch welche das Kühlwasser nachher fließt. Die Glasröhren sind sämtlich nach einer Seite geneigt, alle mit Zulaufhahn und Ablaufventilen versehen, letztere so konstruiert, daß beim Springen einer Röhre dieselbe sich sofort selbstthätig schließt, um der Luft den Eintritt zu verwehren. Nach den Versicherungen der Betriebsführer soll das Springen der Röhren selten eintreten. In diesem Apparate kondensiert sich schon ein Teil der Salzsäure, während der Rest sich in den nun folgenden Bombons ansammelt. Die erhaltene Salzsäure zeigt im Durchschnitt 12° Baumé. Kühler.

Das Chlor wird in Salindres zur Fabrikation von chlorsaurem Kali verwendet. Chlorgas.

Die ganze Anlage wird durch Aspiration betrieben, und da der Aspirator hinter der Anlage für chlorsaures Kali liegt, riecht man an keiner Stelle eine Spur von Chlor. Die Hauptentwickelung des Gases findet schon nach einer Stunde statt, indem dann die Gase nach Dewar 6—8, nach Grüneberg 8—9 vol. % Chlor zeigen, während nach 5 Stunden nur noch 1 % vorhanden ist; beim Deacon-Prozeß zeigen die Gase bekanntlich 8—10 % im Durchschnitt.

Dewar teilt eine Chlorkurve mit[2]), welche den Verlauf der Chlorentwickelung während des Erhitzens veranschaulicht:



Die Zersetzung des Chlormagnesiums ist jedoch keineswegs ganz einfach. Dewar teilt mit, daß schon Davy und Graham die beiden Reaktionen kannten: Zersetzung.

---

[1]) D. R. P. 34397 vom 31. Mai 1885. Siehe auch Abbildung im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 783. Chem. Ind. 1888, p. 131.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 782.

$$MgCl^2 + O = MgO + 2Cl$$
$$MgO + 2Cl = MgCl^2 + O.$$

Damit nun überwiegend die erstere Reaktion eintrete, ist sehr hohe Temperatur und ein Überschuſs an Sauerstoff nötig. Der erste Gedanke, um das Chlorgas reicher an Chlor zu machen, weniger Luft durch die Zersetzungskammern zu ziehen, ist daher nicht ohne gleichzeitige Veränderung der anderen Bedingung ausführbar. Wohl aber könnte man, wie Pechiney, Wright und Dewar vorgeschlagen, den Luftstrom von der zweiten Stunde ab allmählich verringern, um den Chlorgehalt der Gase gegen Ende der Operation zu vergröſsern. Gegenwärtig arbeitet Pechiney mit einer Temperatur von ungefähr 1000° C., glaubt aber bessere Resultate erreichen zu können, wenn die Retorten vorher auf Weiſsglut erhitzt werden.

Entleerung. Sobald die Gasentwickelung beendet ist, findet das Entleeren der Retorten resp. Heizkammern am Fuſse derselben statt. Die glühende Magnesia wird dann künstlich gekühlt und nach dem Kühlen ausgesiebt. Hierbei finden sich ungefähr 7 % Stücke mit einem Chlorgehalt von 14 %, während das Mehl nur 3 % enthält. Die chlorreicheren Stücke wandern zurück in die Zerlegungskammern, für die feineren Massen mögen sich anderweitige Verwendungen finden, z. B. als basisches Material für den Thomas-Prozeſs, für Cement u. dergl. mehr, wie auch von Wright vorgeschlagen.*)

Kritik. Über die Verteilung des Chlors im Pechiney-Prozeſs stellt Dewar folgende Berechnung auf:

Von 100 kg Chlor, die in Form von trockenem Oxychlorid in den Apparat gelangen,

---

*) Hier mag auch an diejenigen Prozesse erinnert werden, welche aus Chlormagnesium in erster Linie feuerfestes Ofenmaterial oder Cement ergeben sollen, und bei denen die Salzsäure nur als Nebenprodukt gilt, wenn dieselbe überhaupt gewonnen wird:

Ramdohr, D. R. P. 9473 vom 19. August 1879 (Klasse 18). Chem. Ind. 1880. p. 279.

Ramdohr. D. R. P. 11540 vom 9. Oktober 1879 (Klasse 75). Chem. Ind. 1880. p. 425.

Solvay, Engl. Pat. 840 vom 25. Februar 1880. Chem. Ind. 1881, p. 126.

Ramdohr. D. R. P. 11746 vom 7. März 1880 (Klasse 18).

Ramdohr, D. R. P. 16271 vom 1. März 1881 (Klasse 18). Chem. Ind. 1882. p. 91.

Ramdohr, D. R. P. 19259 vom 6. September 1881 (Klasse 75). Chem. Ind. 1882, p. 323.

verbleiben in den Rückständen	=	15,00 %
werden als freies Cl erhalten	=	45,23 -
werden als Salzsäure erhalten	=	39,77 -
		100,00 %.

Aber diese 100 kg Chlor kommen von 107 kg Chlor in Gestalt von nassem Oxychlorid her, daher hat man:

Chlorverlust während des Trocknens	=	6,00 %
Chlor in den Rückständen	=	14,00 -
Freies Chlor	=	42,25 -
Chlor als Salzsäure erhalten	=	37,15 -
		100,00 %.

Verteilung des Chlors.

Nimmt man nun noch 5 % Chlorverlust an durch Verständung, unvollständige Kondensation und Absorption, durch Undichtigkeiten etc., so erhält man folgende Übersicht:

Absoluter Chlorverlust	während der Manipulationen	= 5,00 %	= 11,27 %
	während des Trocknens	= 6,27 -	
Chlor, welches wieder in den Prozeſs eingeht	in den Rückständen	= 13,30 %	= 48,59 -
	als HCl kondensiert	= 35,29 -	
Chlor im freien Zustande erhalten			= 40,14 -
			100,00 %.

Um 40,14 kg freies Chlor zu erzeugen, muſs man also 100 minus 48,59 oder 51,41 kg Chlor aufwenden, mithin beträgt die Ausbeute von freiem Chlor 78 % der aufgewendeten Menge.

Kostenberechnung.

Ein Pechiney-System, bestehend aus 2 Öfen mit je 9 Kammern (und dem beweglichen Brenner), sollte in 24 Stunden 1000 kg Chlorgas liefern und zwar in 3 Operationen in jedem Ofen, oder im ganzen in 6 Operationen zu je 170 kg getrocknetem Oxychlorid. Man erhält gegenwärtig aber nur erst 720 bis 760 kg Chlor. Die Gestehungskosten derselben berechnet Pechiney nach Dewar wie folgt:

Kohle für den Trocken- u. Zersetzungsofen	= 3300 kg	
Kohle für mechanische Arbeit	= 500 -	
Kohle für Konzentrieren der $MgCl^2$-Lauge	= 500 -	
	4300 kg à 12 fr. =	51,60 fr.
Arbeitslöhne	=	74,00 -
Reparaturen	=	20,00 -
Verlust an Magnesia	=	5,00 -
Im ganzen für 740 kg Chlor	=	150,60 fr.

Oder für 1000 kg Chlor: 209,20 fr.

Wenn aber derselbe Apparat infolge höherer Temperatur statt 740 kg Chlor 1000 kg pro Tag lieferte, so würden die Kosten betragen:

Kohle, 6000 kg à 12 fr. .	=	72 fr.
Arbeitslöhne	=	74 -
Reparaturen	=	20 -
Magnesiaverlust	=	7 -
1000 kg Chlor	=	173 fr.

Mit einem neuen verbesserten Apparat, welcher anfangs 1888 noch im Bau war und der 6000 kg Chlor pro Tag liefern soll, hofft Pechiney, den bisherigen Kohlenverbrauch, welcher einen Hauptfaktor in seiner Fabrikation bildet, auf $^2/_3$ des seitherigen zurückzuführen und dadurch folgende Kostenberechnung aufstellen zu können:

Kohle, 4000 kg à 12 fr. .	=	48 fr.
Arbeitslöhne	=	45 -
Reparaturen	=	20 -
Magnesiaverlust	=	5 -
1000 kg Chlor	=	118 fr.

Wenn nun noch in Salindres die Kohle blofs so viel kostete, wie in England, nämlich etwa 6 fr. pro Ton, so würde sich folgender Gestehungspreis berechnen:

Kohle, 4000 kg à 6 fr. . . .	=	24 fr.
Arbeitslöhne	=	45 -
Reparaturen	=	20 -
Magnesiaverluste	=	5 -
1000 kg Chlor	=	94 fr.

Ebenso niedrig setzt Dewar auch die Kosten für 1 Ton Chlor mit Weldon-Prozefs in England an. Weldon berechnete[1]) unter gewissen Voraussetzungen die Selbstkosten für 1 Ton Chlorwasserstoffgas in England zu 56 Mk. Während aber mit dem Weldon-Prozefs nur 33 % der aufgewendeten Salzsäure in Chlor übergeführt wird, ergiebt der Pechiney-Prozefs eine Ausbeute von 78—80 %. Danach stellt Dewar folgenden Vergleich auf:

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 434.

Vergleich.

1000 kg Chlor kosten in England:

	mit Weldon:	mit Pechiney:
Kosten für 1 t Cl, 94 fr	= 75 Mk.	= 75 Mk.
Wert von $3^1/_3$ t HCl-Gas zu 56 Mk.	= 186 „	
Wert von $1^1/_3$ t HCl-Gas zu 56 Mk.		= 74 „
Kosten für 1000 kg Cl mit Weldon	= 261 Mk.	= 149 Mk.
„ „ „ mit Pechiney	= 149 „	

Ersparnis pro 1000 kg Cl . . . . . = 112 Mk. zu Gunsten des Pechiney-Verfahrens.

Eine andere Kostenberechnung für verschiedene Prozesse und verschiedene Gegenden ohne Berücksichtigung der Arbeitslöhne hat Grüneberg mitgeteilt:

1000 kg Chlor kosten:

nach Weldon 374 fr. in Salindres
„ „ 358 fr. in Newcastle
„ Pechiney 131 fr. in Salindres*)
„ „ 115 fr. in Stafsfurt
„ „ 283 fr. in Newcastle bei Anwendung von Stafsfurter Chlormagnesium
„ „ 270 fr. wenn Chlormagnesium in Newcastle zum Teil aus der beim Magnesiaprozefs gewonnenen Salzsäure und der dabei abfallenden Magnesia hergestellt wird.

Bei einer event. Verbindung des neuen Chlorprozesses mit dem Ammoniaksodaprozefs, wenn man nämlich das hierbei entfallende Chlorammonium mit Magnesia zerlegen wollte, würden 1000 kg Chlor nur 62 fr kosten. Doch ist es fraglich, ob die, wie oben beschrieben, aus dem Chlormagnesium gewonnene Magnesia energisch genug auf das Chlorammonium einwirkt, um dessen Zerlegung glatt und schnell durchzuführen.

Die angeführten Zahlen erweisen zur Genüge die Wichtigkeit dieses Prozesses für die gesamte chemische Grofsindustrie, namentlich für die Stafsfurter Industrie.

*) Da Pechiney hofft, die Gestehungskosten mit dem neuen Apparat auf 118 fr. oder ohne Arbeitslöhne auf 73 fr. per 1000 kg Chlor zu reduzieren, so will Grüneberg die mitgeteilten Zahlen für andere Betriebsstätten dementsprechend herabsetzen.

Chlormagnesium. Wie Weldon vorschlug, in seinem Chlor-Prozeſs statt des Kalkes Magnesia anzuwenden, so schlug er auch vor, die Chlorammoniumlauge der Ammoniaksodafabrikation nicht mit Kalk, sondern mit Magnesia zu zersetzen.[1])

Pechiney hat Apparate dafür patentiert. Aber man kann die Destillation auch mit Kalk vornehmen, und die Chlorcalciumlauge nachträglich, wie Chance gezeigt hat, durch Behandlung mit Kohlensäure unter Druck bei Gegenwart von Magnesia in Chlormagnesiumlauge überführen. Leider nur ist dazu frisch gefälltes Magnesiahydrat erforderlich, da, wie Staſsfurter Erfahrungen gelehrt haben, gebrannte Magnesia wegen ihrer Abneigung, Wasser aufzunehmen, auch nur höchst unvollständig in diese Reaktion eintritt[2]). Die Verwendung von Magnesia in der Ammoniaksodafabrikation ist aber noch keine so sehr dringende Frage, denn bei der Verarbeitung der Staſsfurter Salze, sowie bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser werden groſse Mengen von Chlormagnesiumlaugen gewonnen, welche bislang trotz aller Patente und Vorschläge keine industrielle Verwendung zur Chlorgewinnung gefunden haben. Dennoch war man sich lange darüber klar, daſs, wenn die Nutzbarmachung des Chlors dieser Laugen gelingen sollte, diese Thatsache eine vollständige Revolution in gewissen Zweigen der chemischen Industrie hervorrufen würde.

Staſsfurt. Hake[3]) führt bei Besprechung der Staſsfurter Industrie an, daſs jährlich 6000000 Kubikfuſs Mutterlauge erzeugt werden, welche ca. 150000 Tons $MgCl^2$ enthalten[4]). Die Hälfte davon

---

[1]) Solvay sprach auch davon in seinem französischen Patent 95558, dem englischen 1525, beide vom 18. Mai 1872, und dem entsprechenden D. R. P. 883 vom 17. Juli 1877. Trotzdem wurde dies Verfahren in einer leichten Variante von neuem patentiert von Closson. Engl. Pat. 4253 vom 20. Oktober 1879. (Chem. Ind. 1880, p. 354.)

[2]) Mit Rücksicht hierauf ist das Verfahren der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Staſsfurt zu erwähnen, Magnesiahydrat aus Chlormagnesiumlauge durch Behandlung mit Calciumoxychlorid darzustellen. D. R. P. 20277 von 1882.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 150.

[4]) Nach den Sitzungsberichten des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleiſses in Preuſsen 1887, p. 22 schon 200000 Tons. Nach einer gütigen Privatmitteilung des Herrn Kommerzienrates Dr. G. Borsche in Leopoldshall-Staſsfurt wurden anfangs 1888 täglich 55000 Ctr. Karnallit mit 20—26 % $MgCl^2$ gefördert. Zu 26 % $MgCl^2$ angenommen entspricht dies einer jährlichen Produktion von 257000 Tons $MgCl^2$, die in Form von Lauge gewonnen werden. Davon werden etwa 20000 Tons verkauft, so daſs pro Jahr 237000 Tons Chlormagnesium unbenutzt wegflieſsen.

wird gewonnen, die andere Hälfte aber läuft in den Fluſs ab mit 300 000 Pfund Brom. Dabei ist die Chlormagnesiumlauge etwa so konzentriert, wie die in Salindres durch Auflösen von Magnesia in Salzsäure bereitete.

In Staſsfurt würden daher nach Dewar 1000 kg Chlor nach dem Pechiney-Verfahren höchstens etwa 100 Mk. kosten, oder halb so viel als der gegenwärtige Preis beträgt.

Wenn auch die jahrelangen Bemühungen von Weldon, Pechiney und Boulouvard jetzt endlich mit Erfolg gekrönt werden, und ihr Verfahren namentlich für die Staſsfurter Industrie hervorragende Bedeutung erlangen kann, so bleibt doch noch viel zu thun übrig.

Verbesserungen.

Die Verbesserungen haben sich hauptsächlich auf folgende Punkte zu erstrecken:

1. Verminderung des Chlorverlustes,
2. Vermehrung der Ausbeute an Chlor,
3. Verminderung der in den Rückständen verbleibenden Chlormenge.

Hierzu würde es vor allem nötig sein, die anzuwendende Temperatur auf über 1000° C. zu erhöhen. Aber es sind auch noch andere Umstände zu berücksichtigen. Bislang ist es nach R. Hasenclever[1]) noch nicht gelungen, mit dem Verfahren festen Chlorkalk zu machen und wird dies bei den sehr verdünnten Gasen recht groſse Schwierigkeiten haben, besonders, wenn es sich darum handelt, den Einfluſs der schädlichen Gase, wie der Kohlensäure, fernzuhalten.

Nun hat zwar Hewitt[2]) angegeben, daſs er mit Chlorgas vom Hurter-Deacon-Prozeſs mit nur 5 vol. % Cl 36prozentigen Chlorkalk erhalten hätte, aber es erfordert immer besondere Vorsichtsmaſsregeln, um mit Hurter-Deacon-Gas, welches nach E. K. Muspratt[3]) etwa 9—10 vol. % Cl enthält, hochgradigen Chlorkalk herzustellen[4]). Viel besser eignet sich das Pechiney-Gas daher zur Fabrikation von chlorsaurem Kali, da hierbei ein kleiner Gehalt des selbst stark verdünnten Chlorgases an Kohlensäure gar keinen Anstoſs erregt.

---

[1]) Chem. Ind. 1888, p. 100.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 311.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 789.

[4]) Hewitt will sogar starken Chlorkalk mit einem Gase herstellen, welches nur 3 vol. % Chlor enthält, aber es darf weder Wasserdampf noch Kohlensäure enthalten, was bei so verdünntem Gase schwer zu erreichen ist.

Für beide Zwecke würde es aber natürlich ein großer Gewinn sein, wenn es Pechiney gelänge, den Chlorgehalt seines Gases durch entsprechend regulierte Luftführung zu erhöhen.

Anlagekosten.

Nach Dewar berechnet Pechiney die Kosten für Errichtung einer Weldon-Anlage in Salindres, welche täglich 1000 kg Chlor erzeugt, zu 60000 fr., während eine Anlage für seinen eigenen Chlorprozeß mit derselben Leistungsfähigkeit 120000 fr. kosten würde, also doppelt so viel.

Wie in der Ammoniaksodaindustrie der Erfolg Solvay's einerseits den früheren — wenn auch fehlgeschlagenen — Versuchen erhöhte Bedeutung verlieh, und andererseits zu neuen Parallelversuchen anspornte, so veranlaßte in der Chlorindustrie der Erfolg Pechiney's, daß man den älteren Versuchen, Chlormagnesium zu zersetzen, wieder erneute Beachtung schenkte und sich bemühte, dieselben den inzwischen gesammelten Erfahrungen gemäß nach allen Richtungen hin zu vervollkommnen.

Geschichtliches.

Die Eigenschaft des Chlormagnesiums, sich beim Erhitzen an der Luft zu zersetzen, ist schon seit langer Zeit bekannt. Schon Davy und Graham haben Untersuchungen darüber angestellt.

Im Jahre 1850 machte Dony Fabrikationsversuche zu Berre, aber es gelang ihm nur, $^2/_3$ des Chlormagnesiums zu zersetzen[1], und auch dies nur auf Kosten eines enormen Kohlenverbrauchs.

Dann zeigte Pelouze, daß Thonerde und Kieselsäure das Chlorcalcium fast vollständig zersetzen können.

Hayden Mozart Baker in New York nahm 1870 Patente[2] auf industrielle Anwendung dieser Reaktion. Ihm folgte 1871 Weldon mit seinem englischen Patent, und später Solvay mit seinen Patenten seit 1877 (Seite 170), indem er sowohl Chlorcalcium, als Chlormagnesium in Angriff nahm[3].

Ferner beschäftigten sich mit der Sache Ramdohr seit 1879 (Seite 190) und 1881 wiederum Weldon[4].

---

[1]) Lunge u. Naville III, p. 213.

[2]) Französisches Brevet vom 2. August 1870.

[3]) Erstes französisches Brevet 116408 vom 8. Januar 1877, englische Patente 77, 91 und 171 vom 8., 9. und 12. Januar 1877, D. R. P. 1185 vom 20. Februar 1877. (Siehe Seite 170.)

[4]) Engl. Patent 968 vom 7. März 1881. Chem. Ind. 1882, p. 30.

Weldon beschrieb in seinem englischen Patent vom 7. März 1881 folgendes Verfahren: **Weldon.**

Chlormagnesiumlauge wird so weit konzentriert, daſs sie 6 Mol. Wasser auf 1 Mol. $MgCl^2$ enthält und eben anfängt, Salzsäuredämpfe auszustoſsen. Diese Masse enthält dann 108 Gew.-Tl. Wasser auf 95 Gew.-Tl. Chlormagnesium oder 46,8 % $MgCl^2$. Er hat aber auch schon gute Resultate mit einer nur 33prozentigen Lösung erhalten.

Diese Lösung wird mit Magnesia gemischt, das hart gewordene Magnesiumoxychlorid in Stücke zerschlagen und in einem Luft- oder Wasserdampfstrome erhitzt.

Weldon benutzt dazu acht eiserne, mit säurefreiem Material ausgekleidete Cylinder, in denen die Gase cirkulieren.

Die Zersetzung ist aber nie vollständig: die chlorhaltige Magnesia geht in dem Prozeſs zurück, während die reine gebrannte Magnesia zu anderen Zwecken verwendet werden soll.

Ramdohr nahm 6 Monate später, am 6. September 1881, ein Patent[1]) auf ein sehr ähnliches Verfahren: **Ramdohr.**

Chlormagnesiumlauge wird auf 40 bis 45° Baumé eingedampft, so daſs die Lösung im wesentlichen $MgCl^2 + 6H^2O$ enthält. In diesem Zustande wird sie mit 4 bis 10 % gemahlenem Magnesit oder künstlich dargestellter kohlensaurer Magnesia vermischt und unter Überleiten von atmosphärischer Luft erhitzt, bis die Entwickelung von Salzsäuredämpfen aufhört.

Dabei soll ein Magnesiumoxychlorid mit 4 bis 10 % Chlorgehalt entstehen, welches er durch Auslaugen unter Druck auf reine Magnesia verarbeitet.

In demselben Jahre 1881 nahm auch G. Eschellmann[2]) ein Patent mit Rücksicht gerade auf die Staſsfurter Salze auf folgendes Verfahren: **Eschellmann.**

Beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Magnesiumsulfat in Gegenwart von Wasser bildet sich ein basisches Calciummagnesiumsulfat, und die Salzsäure wird frei:

$$CaCl^2 + MgSO^4 + H^2O = (MgO, CaSO^4) + 2HCl.$$

Äquivalente Mengen von Chlorcalcium und Magnesiumsulfat (als Bittersalz oder Kieserit) werden gemahlen, gemischt und mit so viel Wasser angefeuchtet, daſs ein steifer Brei entsteht. Die

[1]) D. R. P. 19259 vom 6. September 1881 (Klasse 75). Chem. Ind. 1882, p. 323.

[2]) D. R. P. 17058 vom 17. Juli 1881. Chem. Ind. 1882, p. 35.

Masse wird darauf in einem geeigneten Ofen mäfsiger Glühhitze ausgesetzt. Die dabei entweichende Salzsäure wird in bekannter Weise kondensiert.

Es gelingt durch diesen Prozeſs, sämtliche Salzsäure aus dem Chlorcalcium zu gewinnen, so daſs der Rückstand nur noch Spuren von unzersetztem Chlorcalcium enthält. Die hierbei gewonnene Säure ist frei von Eisen, Arsen und Schwefelsäure.

In ganz analoger Weise läſst sich die Salzsäure aus dem Chlormagnesium abscheiden, indem man dieses mit Magnesiumsulfat oder auch mit Calciumsulfat behandelt.

$$MgCl^2 + MgSO^4 + H^2O = (MgO, MgSO^4) + 2\,HCl$$
$$MgCl^2 + CaSO^4 + H^2O = (MgO, CaSO^4) + 2\,HCl.$$

Den basischen Rückstand will Eschellmann auf zwei verschiedene Weisen verwenden:

1. Zur Zersetzung der Chlorammoniumlauge der Ammoniaksodafabrikation, wobei er die abflieſsende Brühe zur Trocknis eindampfen will, um aus dem Gemisch von Chlormagnesium mit Calcium- oder Magnesiumsulfat sofort wieder Salzsäure zu erhalten, oder
2. Zur Darstellung von reiner Magnesia durch Kochen mit Wasser.

Chlorcalcium tritt mit Calciumsulfat selbst bei heftigstem Glühen nicht in Reaktion.

Pechiney. Hierauf nahm dann Pechiney seit 1884 teils mit Weldon zusammen seine schon erwähnten Patente:

D. R. P. 30 841 vom 1. Juli 1884, Kl. 12.
D. R. P. 31 671 vom 8. Aug. 1884, Kl. 12.
D. R. P. 34 397 vom 31. Mai 1885, Kl. 12.
D. R. P. 35 227 vom 20. Aug. 1885, Kl. 12.

Twynam. Auf ein dem Pechiney'schen ganz analoges Verfahren hat T. Twynam 1885 ein englisches Patent*) genommen. Er versetzt Chlorcalciumlauge, wie sie bei der Fabrikation von Chlorat abfällt, mit so viel Kalkmilch, daſs sich Calciumoxychlorid bilden kann, erhitzt unter Umrühren bis 80° C. und läſst dann abkühlen. Die dabei erhaltenen Krystalle von Calciumoxychlorid werden zuerst gelinde erwärmt, um das Krystallwasser auszutreiben. Beim Erhitzen des zurückbleibenden Pulvers in einem Luftstrom

*) Engl. Patent 731 vom 9. Januar 1885. Chem. Ind. 1886, p. 112.

entwickelt sich Chlor und Salzsäuregas, in einem Wasserdampfstrom nur Salzsäure. Den zurückbleibenden Ätzkalk will er wieder von neuem benutzen.

Endlich ist hier noch der von Franz Konther patentierte Prozeſs*) zu erwähnen. Die Patentschrift besagt: Bekanntlich ist es bisher noch nicht gelungen, Salzsäure in hochprozentiger Form aus dem Chlormagnesium zu gewinnen. Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet nicht nur dies, sondern liefert auch eine fast chlorfreie Magnesia. Konther.

Man mische Chlormagnesium mit mindestens dem Äquivalent Chlorcalcium, also 95 Teile $MgCl^2$ + Aq. mit mindestens 111 Teilen $CaCl^2$ + Aq. (die Menge des Wassers richtet sich nach der zu erreichenden Stärke der Salzsäure), und erhitze das Gemisch bis zum Schmelzen. Da das Chlorcalcium noch bei sehr hoher Temperatur Wasser bindet, so kann dasselbe in überhitztem Zustande entweichen und die letzten Reste des noch unzersetzten Chlormagnesiums zersetzen. Es entsteht Magnesia und Salzsäure. Diese wird aufgefangen und kondensiert, jene wird aus der Schmelze durch Auslaugen des Chlorcalciums gewonnen. Die Chlorcalciumlauge wird unter Benutzung der vorhandenen Wärmequellen konzentriert und dann zur Zersetzung neuer Mengen von Magnesiumchlorid verwendet.

Führt man den Prozeſs so, daſs bei dem Schmelzen nur das Krystallwasser des Chlormagnesiums in Betracht kommt, so wird eine 40prozentige Salzsäure gewonnen.

Man kann auch das Chlormagnesium erst durch Glühen in Oxychlorid verwandeln, und dieses, wie oben, mit Chlorcalcium schmelzen.

Setzt man in beiden Fällen Manganoxyd zu, so entweicht nicht Salzsäure, sondern Chlor, welches auf bekannte Weise aufgefangen wird.

Die zurückbleibende Schmelze wird zu ihrer Regeneration, wenn nötig, zu höherer Oxydation des Manganoxyduls an der Luft geglüht, und so viel Salzsäure zugesetzt, daſs die Magnesia neutralisiert wird, oder man trennt die Chlorcalciumlauge von dem Manganoxyd und der Magnesia, führt die letztere dann in das doppeltkohlensaure Salz über und trennt dasselbe von den Manganoxyden.

---

*) D. R. P. 41351 vom 20. Januar 1887. Auch Chemische Ind. 1888, p. 12 u. 13.

Letztere werden dann neuerdings mit Gemisch von Chlorcalcium und Chlormagnesium behandelt.

Patentanspruch: Die Darstellung von Magnesia und Salzsäure oder Chlor aus den Chloriden des Magnesiums dadurch, daſs man diese oder das Oxychlorid mit Chlorcalcium und Wasser mischt, bis zur Rotglut erhitzt, die dabei entstehende Salzsäure kondensiert und die Magnesia durch Auslaugung des Chlorcalciums gewinnt[1], und daſs man Gemische der Chloride oder Oxychloride des Magnesiums mit Chlorcalcium unter Zusatz von Oxyden des Mangans event. unter Luftzutritt erhitzt, wodurch dann Chlor frei wird.

Die Aussichten auf einen guten Erfolg des Konther'schen Verfahrens werden indessen in Staſsfurt angezweifelt, da die Beimischung von Chlorcalcium durch Zersetzung des Chlormagnesiums eher hinderlich als förderlich sein dürfte. Wenigstens hat man gefunden, daſs eine Beimischung von Chlorkalium oder Chlornatrium der Zersetzung des Chlormagnesiums entschieden schädlich entgegenwirkt. Von den Chloralkalien soll sich nur ein geringer Anteil während der Operation verflüchtigen.

Mond und Eschellmann.

Trotzdem haben gerade auf die Zumischung von nichtflüchtigen Chloralkalien zur Magnesia die Herren Mond und Eschellmann ein Patent angemeldet[2]). Dieselben bereiten eine Mischung von Magnesia mit 5—10 % ihres Gewichtes Chlorkalium oder Chlornatrium, formen dieselbe unter Zusatz von etwas Pfeifenthon (5—10 %) zu Ziegeln oder Kugeln, erhitzen dieselben auf ca. 400° C. und leiten trockenes Chlorwasserstoffgas darüber. Dabei wird das letztere zersetzt, indem sich Chlormagnesium oder Magnesiumoxychlorid bildet, während der Wasserdampf entweicht. Ohne die Zumischung von Chloralkalien würde der Wasserdampf von der Masse absorbiert werden und beim späteren Erhitzen Veranlassung zur Bildung von Salzsäuredämpfen geben.

Sobald bei dieser ersten Operation Chlorwasserstoffgas unzersetzt zu entweichen beginnt, unterbricht man dieselbe, erhitzt die Masse auf 450—550° C. und leitet einen trockenen Luftstrom darüber: Dabei entweicht alles Chlor nahezu frei von Salzsäuredämpfen.

Die Erfinder wollen den Prozeſs auch dadurch kontinuierlich machen, daſs sie über die auf 450—550° C. erhitzte ursprüngliche

---

[1]) Sehr ähnlich den Patenten von Ramdohr und Closson. Seite 194 u. 197.

[2]) D. P. A. No. 1760 vom 12. Januar 1888. Kl. 12.

Mischung einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas mit Luft, wie im Deacon-Prozeſs, leiten. Sie erhalten dabei einen Strom von wasserdampfhaltigem Chlorgas, und als Rückstand bleibt eine Masse, welche mit der angewendeten absolut identisch ist, so daſs sie von neuem benutzt werden kann. Das Alkalichlorid unterliegt gar keiner Veränderung. Statt desselben fügen die Erfinder auch Oxydhydrate, Carbonate, Silicate, Aluminate, Bromide, Jodide oder Fluoride den Alkalien zu, die sämtlich durch Salzsäure in Chloride übergehen.

Bei Anwendung von Chlorammoniumdämpfen statt des Chlorwasserstoffgases erhalten die Erfinder zuerst Ammoniakgas und später Salzsäuregas oder Chlor.

Chlormagnesium in Staſsfurt

Wenn Muspratt auch noch im Juli 1887 auf die Chlor- oder Salzsäuregewinnung aus Chlormagnesium als zu teuer verzichtete, und statt dessen vorzog, das krystallisierte Chlormagnesium an den englischen Markt zu bringen, so haben die Versuche an anderen Orten, so namentlich im Staſsfurter Distrikt, doch ihren Fortgang genommen. In Staſsfurt arbeitet man schon seit etwa 1884 an der direkten Verwertung des Chlormagnesiums und hat bis 1888 auch Erfolge dabei zu verzeichnen.

Während Pechiney mit Magnesiumoxychlorid operiert, nimmt man im Staſsfurter Distrikt das Chlormagnesium direkt in Angriff, allerdings wesentlich nicht in der Absicht, um Chlor, sondern um Salzsäure darzustellen.

Da die Zersetzung des Chlormagnesiums hauptsächlich eine Kohlenfrage ist, so kommt es darauf an, geeignete Öfen zu konstruieren, und auch das Chlormagnesium selbst in zweckmäſsige Form zu bringen.

Ofen-Patente.

Um das krystallisierte Chlormagnesium, $MgCl_2 + 6H^2O$, welches 53,2 % Wasser enthält, zu trocknen, haben die Kaliwerke Aschersleben ein Verfahren patentiert[1]), nach welchem sie dasselbe einem tiefen Vakuum unter mäſsiger Wärmezufuhr aussetzen, so daſs die Temperatur der Masse stets unter ihrem jeweiligen Schmelzpunkt bleibt.

Das Salzbergwerk Neustaſsfurt hat Flammöfen konstruiert[2]) mit vertikalen, geneigten und horizontalen Abschnitten,

---

1) D. R. P. 32338 vom 1. Januar 1885. Chem. Ind. 1885, p. 215.
2) D. R. P. 36673 vom 25. Septbr. 1885, Chem. Ind. 1887, p. 15.

welche das Salzsäuregas mit den Verbrennungsgasen gemischt entweichen lassen.

Ein anderer Ofen, bestehend aus einem Etagenofen und einer rotierenden Trommel, ist von Adolf Vogt[1]) patentiert worden, der auch zur Darstellung von Chlor soll benutzt werden können.

Bohlig & Heyne[2]) vermischen Chlormagnesium mit Sägespänen und erhalten beim Erhitzen Salzsäuregas und Magnesiakohle, die zu anderen Zwecken dienen soll.

Ein Etagenmuffelofen ist von Heinzerling & Schmid[3]) patentiert worden, um durch Erhitzung von Chlormagnesium in einer Atmosphäre von Salzsäuregas dieses in konzentrierter Form zu gewinnen.

Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Stafsfurt stellen Salzsäuregas mit Verbrennungsgasen gemischt dar. Eine Verbesserung der Operation wird in dem neuesten Patent[4]) beschrieben.

Salzsäure-Reinigung.

Um Chlorwasserstoffgas von Wasserdampf und Verbrennungsgasen zu trennen, könnte man das Verfahren von E. Solvay[5]) anwenden: Chlorcalciumlösung, genügend konzentriert und künstlich abgekühlt, absorbiert Chlorwasserstoffgas und Wasserdampf, aber nicht die anderen beigemengten Gase (CO^2, CO, N, O). Erhitzt man dann eine solche Lösung, so geht trockenes Chlorwasserstoffgas fort, ehe die Verdampfung von Wasser eintritt. Benutzt man jedoch heifse Chlorcalciumlösung, so absorbiert dieselbe aus dem Gasgemisch nur Wasserdampf und keinen Chlorwasserstoff. Aus gewöhnlicher Salzsäure kann man trockenes Chlorwasserstoffgas erhalten, indem man Chlorcalcium darin auflöst und erhitzt.

Dies Verfahren könnte dazu dienen, die aus Chlormagnesium auf die einfachste Weise dargestellte Salzsäure in die Form eines trockenen Chlorwasserstoffgases überzuführen, welches mit Luft gemischt in einem Hurter-Deacon'schen Apparat auf Chlor verarbeitet werden könnte. Leider aber dürfte die Anwendung

[1]) D. R. P. 37083 vom 27. Novbr. 1885, Chem. Ind. 1887, p. 14.

[2]) D. R. P. 39560 vom 3. Juli 1886, Chem. Ind. 1887, p. 323.

[3]) D. R. P. 41096 vom 24. März 1887; auch Dingler's Journal 1888, p. 358. (Ähnlich dem Maletra-Ofen.) Chem. Ind. 1888, p. 226.

[4]) D. R. P. 43500 vom 25. Juni 1887, Kl. 80.

[5]) D. R. P. 14432 vom 16. Mai 1880, Kl. 12. Chem. Ind. 1881, p. 117 u. 298.

dieses Solvay'schen Verfahrens, selbst wenn man geeignete Gefäfse dazu fände, an den zu grofsen Kosten scheitern.

Viel einfacher erreicht man aber denselben Zweck, indem man einen heifsen Luftstrom durch gewöhnliche Salzsäure treibt, und das dabei erhaltene Salzsäuregas durch Abkühlen vom Wasserdampf befreit — wie schon Lunge erwähnt.

Alle Prozesse, welche aus Chlormagnesium Salzsäure darstellen, sollten eigentlich nur noch Anwendung finden, um Salzsäure für den direkten Verbrauch zu liefern, man dürfte gezwungen sein, darauf zu verzichten, diese Salzsäure mit Hülfe des Weldon-Prozesses oder des Hurter-Deacon'schen Prozesses, auf Chlorprodukte zu verarbeiten, wenn das neueste Verfahren von Schlösing*) wirklich praktische Resultate ergeben sollte.

Schlösing.

Schlösing's Patentschrift besagt: Wird Chlormagnesium im Luftstrom auf Rotglut erhitzt, so entweicht Chlor und es bleibt Magnesia zurück. Dies geht aber nur, wenn das Chlormagnesium wasserfrei ist; enthält es Wasser, so entsteht statt des Chlors Chlorwasserstoffgas. Er will daher Chlormagnesium in möglichst wasserfreiem Zustande aus seinen Lösungen herstellen:

1. Die Lösung wird in einer Abdampfpfanne so lange erhitzt, bis ihr Siedepunkt auf 165 bis 170° C. steigt. Die fremden Salze werden während dieser Operation ausgefischt.
2. Sobald die Temperatur über 170° C. steigt, wird die Lösung breiartig und treibt sehr auf. Die weitere Eindampfung geschieht durch oberschlächtiges Feuer, indem man den Brei über die Sohle eines Flammofens (ähnlich einem Sulfatofen) leitet. Unter Umrühren entsteht eine krümelige Masse, welche aber noch immer ca. 30 % Wasser enthält: „körnige Chlorverbindung“. Diese Masse ist porös und bei der angewendeten Hitze unschmelzbar. Bei dieser Operation entweichen 3 bis 5 % des ursprünglich in der Masse enthaltenen Chlors in Form von Chlorwasserstoffgas, welches kondensiert wird. Diese Salzsäure wird durch Magnesia neutralisiert und wieder in den Prozefs zurückgeführt.
3. Die „körnige Chlorverbindung“ wird in Retorten, ähnlich den Leuchtgasretorten, zuerst mäfsig erhitzt, wobei Wasserdampf und Salzsäuregas fortgeht. Darauf steigert man die Hitze, indem man gleichzeitig einen Strom von trocke-

*) D. P. A. vom 6. Sept. 1887.

nem Chlorwasserstoffgas durch die Retorte leitet. Nach beendigter Operation enthält die Masse bis zu 60 % Chlor, entsprechend 80 % $Mg\,Cl_2$.

4. Dies Material wird nun im Luftstrom bis zur Rotglut erhitzt; es giebt dabei sein Chlor ab und kann ein Gas mit bis zu 30 vol. % Chlor liefern.

Der neueste Patentanspruch[1]) betrifft:

„Bei dem Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium das Erhitzen eines durch Eindampfung von Chlormagnesiumlauge erhaltenen „körnigen Chlormagnesiums" in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas in der Weise, daſs entweder das sich bei diesem Erhitzen entwickelnde und dann vom Wasserdampf befreite Chlorwasserstoffgas oder ein solches beliebiger Quelle in das Erhitzungsgefäſs beständig eingeleitet wird zwecks Darstellung eines möglichst wasserfreien Produktes und zur Vermeidung weiterer Chlorabspaltung bei diesem Entwässerungsverfahren."

Ob dies Verfahren im stande sein wird, demjenigen von Pechiney erfolgreich Konkurrenz zu machen, kann erst die Zukunft zeigen.

In gewissem Sinne ist dem Verfahren von Schlösing schon durch das Patent[2]) von Dr. Chr. Heinzerling und Dr. J. Schmid in Zürich vorgegriffen, nach welchem eine völlige Zerlegung des Chlormagnesiums unter gleichzeitiger Gewinnung eines Stromes von konzentriertem Chlorwasserstoffgas dadurch bewirkt werden soll, daſs das Gemenge von Wasserdampf und Salzsäuregas, welches beim Entwässern des Chlormagnesiums entsteht, über bereits entwässertes, in Muffeln erhitztes Chlormagnesium, beziehentlich Magnesiumoxychlorid geleitet wird. Die Operation wird in einem Muffeletagenofen ausgeführt und unter Benutzung des Princips der Gegenströmung erhält man schlieſslich konzentriertes und von Verbrennungsgasen freies Salzsäuregas.

Solvay.

Das neueste Verfahren ist dasjenige von Ernest Solvay[3]), um Chlor, beziehungsweise Salzsäure aus Carnallit und Kainit auf trockenem Wege darzustellen.

---

[1]) Vom 29. November 1887, ausgelegt seit dem 5. Januar 1888.

[2]) D. R. P. 41996 vom 24. März 1887, auch Dingler's Journal 1888, p. 358. Chem. Ind. 1888, p. 226.

[3]) D. P. A. 56067 vom 5. Dezember 1887, ausgelegt unter No. 11350 am 9. März 1888.

Solvay will dabei seine im Deutschen Reiche unter No. 1185 vom 20. Februar 1877 patentierte Methode anwenden. Er bereitet eine Mischung aus Carnallit mit Kainit und Thon, formt daraus Ziegeln und trocknet dieselben in einem tiefen Vakuum bei 150° C. (siehe Kaliwerke Aschersleben, Seite 201). Die Temperatur soll die Grenzen von 100 bis 200° C. nicht überschreiten. Die getrockneten Ziegeln werden dann entweder im Luftstrom zur Rotglut erhitzt und geben dadurch Chlor, oder im Dampfstrom, und liefern Salzsäure.

Die Apparate, welche Solvay zur Ausführung dieses Verfahrens benutzen will, sind dieselben, welche er in seinen deutschen Patentschriften No. 13 528, No. 34 690 und No. 34 404[1]) beschrieben hat. (Seite 170.)

In unmittelbarem Anschluſs an diese Patentanmeldung hat Solvay noch eine andere[2]) eingereicht auf ein Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit und Kainit auf trockenem Wege, welches besonders für die Verwertung der Mutterlaugen von der Fabrikation von chlorsaurem Kali von Interesse ist.

Nachdem Carnallit oder Kainit oder ein Gemisch beider, oder chlorkaliumhaltiges Chlormagnesium auf trockenem Wege behandelt worden ist, um Chlor oder Salzsäure zu erhalten, kann man aus dem Rückstande das Chlorkalium gewinnen.

Nach welchem Verfahren oder in welchen Apparaten die Zersetzung des Chlormagnesiums auch stattfinden mag, ob nach dem Patent von

Solvay D. R. P. 1185 vom 20. Februar 1877,
Ramdohr, D. R. P. 19 259 vom 6. Sept. 1881,
Townsend, D. R. P. 29 307 vom 15. März 1884,
Pechiney, D. R. P. 31 671 vom 8. August 1884,
Vogt, D. R. P. 37 083 vom 27. Novbr. 1885,
Konther, D. R. P. 41 351 vom 20. Januar 1887,
Schlösing, D. P. A. vom 6. Septbr. 1887,

oder nach der zuletzt beschriebenen deutschen Patentanmeldung von Solvay vom 5. Dezember 1877, — immer wird das Chlormagnesium mit einer schwer schmelzbaren (basischen oder sauren) Substanz gemischt, so daſs die Behandlung in der Hitze erfolgen kann, ohne daſs Schmelzung eintritt.

---

[1]) Chem. Ind. 1886, p. 130 u. 140.

[2]) D. P. A. ausgelegt unter No. 11 360 am 9. März 1888.

Unterwirft man Carnallit oder Kainit derselben Verfahrungsweise, so findet eine Zersetzung des Chlormagnesiums unter Bildung von Chlor statt, während das Chlorkalium intakt bleibt. Aus dem Rückstande kann das Chlorkalium durch Auslaugen gewonnen werden. Indessen kann man das Chlorkalium auch verflüchtigen, statt zu lösen. In solchem Falle werden die Chlorkaliumdämpfe in Sublimationskammern aufgefangen.

Dies Verfahren hat einige Verwandtschaft mit demjenigen von Mond und Eschellmann (Seite 200) und auch demjenigen von Konther (Seite 199).

Außerdem dürfte es im Hinblick auf die umfassende und gründliche Durcharbeitung aller Kalisalze und ihrer Verwendungsarten in Staßfurt kaum mehr den Anspruch auf Neuheit erheben können. Näheres darüber findet sich in:

1) den Mitteilungen der Polyt. Gesellschaft zu Berlin. XXII. p. 342;
2) Dr. A. Frank, Preußisches Patent vom 21. März 1861.
3) Wagner's Jahresbericht 1865, p. 283.
4) Wagner's Jahresbericht 1876, von Schwarz, p. 450.
5) Wagner's Jahresbericht 1880, von Nahnsen, p. 302.
6) Wagner's Jahresbericht 1883, von Nahnsen, p. 312.
7) Pfeiffer's Handbuch der Kaliindustrie, p. 271.

Ob aber dieses neueste Solvay'sche Verfahren — mag es patentiert werden oder nicht — trotz der ungünstigen Staßfurter Erfahrungen praktisch ausführbar sein wird, kann nur erst die Zukunft zeigen.

Preisausschreiben.

An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, daß der Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen*) einen Preis ausgesetzt hat für die beste Zusammenstellung und auf wissenschaftliche Versuche begründete kritische Erörterung der bisher für Gewinnung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlormagnesium vorgeschlagenen Methoden, sowie der wissenschaftlichen Prozesse, auf welchen dieselben beruhen.

In den Motiven heißt es: Die bedeutenden, bislang noch nicht hinreichend verwertbaren Mengen von Chlormagnesium (ca. 200 000 Tons jährlich), welche als Abfallprodukt der Staßfurter Kali-Industrie erhalten werden, sowie die durch den Ammoniaksodaprozeß bewirkte Verminderung der Salzsäuregewinnung

*) Siehe dessen Sitzungsberichte 1887, p. 22.

hat zu vielen Vorschlägen Anlaſs gegeben, Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlormagnesium herzustellen, doch sind praktische Resultate in dieser Richtung noch nicht erzielt [1]).

Die groſse wirtschaftliche Bedeutung, welche diese Frage nicht nur für die vollkommene Verwertung der Abraumsalze, sondern auch für zahlreiche andere Zweige der deutschen Industrie hat, macht weitere Forschungen zur Lösung derselben besonders wünschenswert.

Als Lösungstermin ist der 31. Dezember 1888 festgesetzt worden.

Wiedergewinnung des Kaliums der Chloratmutterlauge.

Die angeführten Prozesse, in geeigneter Weise mit der Chloratfabrikation verbunden, könnten dazu dienen, auch das Kalium der letzten Mutterlaugen wiederzugewinnen.

Beim **Kalkverfahren** könnte man auf den Mutterlaugen-Chlorentwickler verzichten und sofort das **Twynam**'sche Verfahren [2]) zur Anwendung bringen, um das Kalium der Mutterlauge entweder als Chlorat mit etwaigem Calciumchlorat zusammen, oder als Chlorid wieder in den Chloratprozeſs zurückzuführen.

Sollte indessen der **Twynam**'sche Prozeſs unbefriedigende Resultate geben, so könnte man den Mutterlaugen-Chlorentwickler beibehalten und die saure, mit Gips verunreinigte Brühe — wenn die benutzte Salzsäure von einer Sulfatanlage herkommt — nach dem Verfahren von **Chance** [3]) in Chlormagnesiumlauge überführen, welche alles Kalium in Form von Chlorid enthält. Zur Eindampfung dieser dünnen Lauge könnte man vielleicht mit Vorteil den Apparat von **Yaryan** [4]) benutzen. Die weitere Behandlung der konzentrierten Chlormagnesiumlauge könnte nach dem **Pechi-**

---

[1]) Dies ist 1886 angegeben. Seitdem hat, wie geschildert, der **Pechiney**'sche Prozeſs eine vielversprechende Entwickelung genommen, ist das **Schlösing**'sche Verfahren bekannt geworden, und haben die **Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Staſsfurt** die Fabrikation von Salzsäure aus Chlormagnesium nach eigenem Verfahren energisch in Angriff genommen.

[2]) Siehe Seite 198.

[3]) Siehe Seite 194.

[4]) H. T. **Yaryan**. Vacuum evaporating & distilling apparatus. Complete Specif. No. 213 vom 5. Januar 1888 (engl. Patent); D. R. P. 42502 vom 26. Septbr. 1887, Kl. 6. Mit demselben kann man Zuckerlösung von 8° Baumé innerhalb von 10 Minuten auf 40° Baumé konzentrieren.

ney'schen Verfahren [1]) erfolgen. Die Rückstände dieses Prozesses müßsten je nach ihrer Beschaffenheit verschieden behandelt werden: derjenige Teil, welcher noch unzersetztes Magnesiumoxychlorid enthält, würde wieder in den Pechiney-Prozeſs zurückkehren, der andere Teil, welcher aus fast reiner Magnesia besteht, könnte zur Chloratfabrikation nach dem Muspratt'schen [2]) Verfahren dienen. Das Chlorkalium würde hierbei teils mit der Magnesia wieder in den Chloratprozeſs zurückkehren, teils im Pechiney-Prozeſs verdampft und mit der Salzsäure kondensiert werden, um durch den Mutterlaugen-Chlorentwickler wieder in den Kreislauf einzutreten. Oder man könnte auch den Schlösing'schen Prozeſs [3]) benutzen.

Sollte aber das Verfahren von Chance nur eine unvollständige Umsetzung des $CaCl^2$ in $MgCl^2$ bewirken, so könnte man das Verfahren von Konther [4]) anwenden. Hierbei würde das Chlorkalium allerdings immer beim Chlorcalcium bleiben, aber man könnte es, wenn es sich genügend angereichert hat, durch das Chance'sche Verfahren mit Chlormagnesium zusammenbringen und dann im Muspratt'schen Chloratprozeſs verwerten, oder — wenn sich die Anlage in Staſsfurt befindet — an die Chlorkaliumfabriken verkaufen.

Beim Magnesiaverfahren mit Benutzung des Mutterlaugen-Chlorentwicklers könnte man ohne weiteres sofort den Pechiney- oder Schlösing'schen Prozeſs anschlieſsen oder, wenn man chlorkaliumhaltiges Chlorcalcium hat, den Konther'schen, den Mond & Eschellmann'schen [5]), oder den neuesten Solvay'schen [6]) Prozeſs benutzen. Da aber in allen diesen Prozessen der Chlorkaliumgehalt des Chlormagnesiums der völligen Zersetzung hinderlich sein würde, so dürfte es sich empfehlen, das Chlorkalium während des Eindampfens als Carnallit abzuscheiden [7]).

Für die Chlorindustrie eröffnet sich also ein Arbeitsfeld, wie es interessanter und aussichtsvoller kaum gedacht werden kann.

---

[1]) Siehe Seite 182.
[2]) Siehe Seite 171.
[3]) Siehe Seite 203.
[4]) Siehe Seite 199.
[5]) Siehe Seite 200.
[6]) Siehe Seite 204.
[7]) Vergl. auch Seite 177.

Andere Chlorate.

Da das chlorsaure Kali verhältnismäſsig schwer löslich ist, so machte sich seit etwa 1877 in der Färberei, um eine kräftigere Beizung zu erzielen, namentlich zur Herstellung von Anilinschwarz, das Bedürfnis nach einem leichter löslichen Chlorat geltend. Als solches erschien das Natriumchlorat als praktisch am geeignetsten.

Natriumchlorat.

Für die Fabrikation von chlorsaurem Natron sind verschiedene Methoden vorgeschlagen und auch benutzt worden. Die Zersetzung von Kalk-Chloratrohlauge mit Kochsalz oder die direkte Darstellung durch Einleiten von Chlor in Ätznatronlauge ist nicht gut ausführbar, weil NaCl und $NaClO^3$ durch Krystallisation nur höchst unvollkommen voneinander zu trennen sind.

Ein Verfahren, welches diesem am nächsten kommt, ist von Dr. Muck patentiert[1]), später aber fallen gelassen worden: Muck sättigte Soda- oder Ätznatronlösung mit Chlor und dampfte die Lösung zur Trocknis ein. Den Rückstand behandelte er mit heiſser gesättigter Kochsalzlösung; dabei wurde kein NaCl, sondern nur $NaClO^3$ gelöst, welches bei hinreichender Sättigung auskrystallisierte. Die Mutterlauge wurde wieder zu einer neuen Operation benutzt.

Offenbar litt dies Verfahren an dem Übelstande, daſs sich während des Eindampfens zur Trocknis ein zu groſser Teil des Natriumchlorats zersetzte.

Ein anderes Verfahren ist von Wittstein[2]) angegeben: Derselbe dampfte 5 Gew.-Tl. $KClO^3$ mit 3 Gew.-Tl. $(NH^4)^2SO^4$ ein, und setzte dann das 4fache Gewicht Alkohol zu: dabei löste sich bloſs $(NH^4)ClO^3$ auf. Nach dem Verdampfen des Alkohols

---

[1]) D. R. P. 25785 von 1883, Zusatzpatent zum D. R. P. 23372 von 1882.

[2]) Repertorium für Pharmacie XXXVIII, p. 43.

wurde Na^2CO^3 zugesetzt und das kohlensaure Ammon verjagt. Dann blieb $NaClO^3$ allein in Lösung übrig. Diese Methode war aber zu kostspielig, um danach für den Handel zu fabrizieren.

Pechiney's Verfahren.

Schon im Jahre 1881 patentierte A. R. Pechiney in Salindres (Gare) ein sehr interessantes Verfahren*), welches aber später fallen gelassen wurde:

Er unterwarf seine in bekannter Weise mit Kalk hergestellte Chloratrohlauge von 42° Tw. oder 25° Baumé, welche Chlorid und Chlorat in dem Molekülverhältnis von 5,6 : 1 enthielt, zweierlei Operationen:

1. Konzentration bis zum Auskrystallisieren des $CaCl^2$.

Die Chloratrohlauge wurde bis 99,6° Tw. oder 48° Baumé eingedampft und dann bis auf 10° C. abgekühlt. Dabei fand eine reiche Auskrystallisation von $CaCl^2$ statt. Die Krystalle wurden durch eine Centrifuge von der Chloratlauge getrennt.

Die konzentrierte Chloratlauge enthielt 1,2 $CaCl^2$ auf 1 $CaCl^2O^6$.

2. Fällung des $CaCl^2$ als Oxychlorür.

Die Chloratrohlauge von 25° Baumé wurde bis auf 80° C. erhitzt und dann für je 1 Mol. $CaCl^2$ 3 Mol. CaO zugefügt. Nach guter Vermischung liefs man schnell erkalten und erhielt Calciumoxychlorür in Form eines krystallinischen Niederschlages, welcher durch eine Filterpresse von der Chloratlauge getrennt wurde. Dieselbe enthielt dann nur noch 2 $CaCl^2$ auf 1 $CaCl^2O^6$.

Diese beiden Operationen wendete Pechiney hintereinander an, um eine möglichst vollständige Abscheidung des $CaCl^2$ zu erzielen.

Er konzentrierte zuerst die Chloratrohlauge, bis sie nach der Entfernung des $CaCl^2$ nur noch 1,2 $CaCl^2$ auf 1 $CaCl^2O^6$ enthielt und setzte dann 3,6 CaO in Pulverform mit etwas Wasser zu, welches zur Bildung des Oxychlorürs erforderlich ist. Die Mischung wurde auf 80° C. erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach Trennung des Calciumoxychlorürs enthielt die Chloratlösung nur noch 0,3 $CaCl^2$ auf 1 $CaCl^2O^6$. Dieselbe konnte zur Fabrikation beliebiger Chlorate verwendet werden. Setzte man Chlorkalium zu, so krystallisierte verhältnismäfsig mehr $KClO^3$ aus als früher.

Zur Eabrikation von Natriumchlorat versetzte man die Lösung mit Na^2SO^4, filtrierte den Gips ab und setzte etwas Na^2CO^3

*) D. R. P. 15493 vom 10. März 1881. Kl. 12. Auch Chem. Ind. 1881. p. 378.

zu, um die letzten Mengen von Kalk abzuscheiden. Während des Eindampfens der so erhaltenen Natriumchloratlösung schied sich NaCl ab, welches ausgefischt wurde. Hatte man die Konzentration von 44° Baumé oder 87,6° Tw. erreicht, so liefs man die Lauge zum Krystallisieren abkühlen. Das herausgefischte Kochsalz mufste stets sofort gewaschen werden, um das anhaftende $NaClO^3$ zu gewinnen.

Bei dieser Methode dürften ganz enorme Chloratverluste und zwar chemische sowohl als mechanische, nicht zu vermeiden sein, und die Veranlassung gegeben haben, dafs Pechiney dies ingeniöse Verfahren aufgegeben hat.

Fluorsilicium-Verfahren.

Das meiste Natriumchlorat scheint bis 1883 nach dem Verfahren fabriziert worden zu sein, welches auch Lunge*) beschreibt: Eine Lösung von Kaliumchlorat wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt: Kieselfluorkalium scheidet sich aus und Chlorsäure bleibt in Lösung, welche mit kohlensaurem Natron gesättigt wird. Die so erhaltene Lösung von Natriumchlorat wird eingedampft und zur Krystallisation abgekühlt.

Oder man kocht Kaliumchlorat mit Kieselfluornatrium, welches vorher vollständig mit Soda gesättigt worden ist. Nach dem Abkühlen erhält man dann über dem Niederschlag von Kieselfluorkalium sofort eine Lösung von Natriumchlorat.

Aus dem Kieselfluorkalium kann man die Kieselfluorwasserstoffsäure wieder gewinnen, indem man dasselbe mit Schwefelsäure erhitzt und das dabei entwickelte Gasgemenge von $SiFl^4$ und HFl in Wasser leitet.

Die Verluste des Prozesses ersetzt man, indem man Flufsspath und Sand mit konzentrierter Schwefelsäure in einer gufseisernen Retorte erhitzt und das Fluorkieselgas in Wasser leitet, wo es sich in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure umsetzt:

$$3\,SiFl^4 + 2H^2O = 2\,H^2SiFl^6 + SiO^2.$$

Als Nebenprodukt dieses Verfahrens entsteht Kaliumsulfat. (Ausführlicheres darüber in Lunge, Sodaindustrie.)

Analysen.

Von den am frühesten im Handel vorgekommenen Quantitäten von Natriumchlorat sind einige Analysen gemacht worden, aus deren Ergebnissen man Rückschlüsse auf die Darstellungsweisen machen konnte.

Ein englisches Fabrikat von der Magnesium Metal Co. in Patricroft bei Manchester vom 17. September 1878 enthielt:

*) Lunge, Sodaindustrie, III, p. 400.

72,741 % $NaClO^3$
21,089 - $KClO^3$
0,782 - NaCl
Spur - SO^3
5,488 - H^2O durch Differenz

100,000 %.

Eine direkte Wasserbestimmung war auf gewöhnliche Weise nicht ausführbar.

Ein französisches Fabrikat von Faure & Kefsler in Clermont-Ferrand vom 1. Januar 1879 ergab:

91,296 % $NaClO^3$
3,618 - $KClO^3$
0,822 - NaCl
4,764 - H^2O durch Differenz

100,000 %.

Ein Muster unbekannter Herkunft vom englischen Markte vom 16. Februar 1881 enthielt:

95,907 % $NaClO^3$
1,463 - $KClO^3$
0,035 - NaCl
0,080 - SiO^2
2,575 - H^2O durch Differenz

100,000 %.

Alle diese Natriumchlorate sind offenbar aus Kaliumchlorat dargestellt worden, nach der einen oder anderen der angeführten Methoden.

Versuch mit Alaun.

Ein Versuch vom September 1878, Natriumchlorat darzustellen durch einfache Umsetzung zwischen Kaliumchlorat und Natronalaun schlug fehl. Zwar wurden ziemlich gute Kalialaunkrystalle erhalten:

Alaun:	Theoretisch:	Gefunden:
K^2SO^4	20,716 %	21,250 %
$Al^2S^3O^{12}$	40,714 -	34,871 -
H^2O	38,571 -	42,129 - durch Differenz
$CaCO^3$	null	1,750 -
	100,000 %	100,000 %

Aber aus der Mutterlauge ergaben sich beim weiteren Eindampfen und Abkühlen nur folgende Krystallgemische:

	I	II
$NaClO^3$ . . . . . . =	40,360 %	61,500 %
$NaCl$ . . . . =	0,380 -	0,176 -
K^2SO^4 . . . . . . =	8,018 -	3,383 -
Na^2SO^4 . . . . . . =	2,771 -	7,572 -
$Al^2O^3, 3SO^3$ . . . =	14,250 -	16,507 -
H^2O durch Differenz =	34,221 -	10,712 -
	100,000 %	100,000 %
oder $NaClO^3$ in trockener Substanz =	61,657 %	68,045 %.

Versuch mit Weinsäure.

Ein anderer Versuch vom Januar 1879 mit Weinsteinsäure ergab ein viel besseres Resultat: 45 g Weinsteinsäure wurden mit 15,9 g Na^2CO^3 gekocht und dann 36,75 g $KClO^3$ in konzentrierter Lösung zugesetzt. Die weifse, schlammige Mischung wurde lange Zeit stehen gelassen. Der Niederschlag von saurem weinsauren Kali sollte 56,4 g wiegen und die Lösung 31,95 g $NaClO^3$ enthalten.

Die überstehende klare Lösung wurde im Wasserbade sehr langsam eingedampft, und nachdem sich am Rande Spuren von Krystallisation zeigten, abkühlen gelassen. Es bildeten sich sehr schöne, wasserklare Würfel von $NaClO^3$ (I). Die Mutterlauge bei 60° C. noch etwas weiter eingedampft, ergab feinkörnige Krystalle (II). Die Mutterlauge hiervon wurde bei 60° C. zur Trocknis eingedampft, liefs dabei unter Aufschäumen viel Gas entweichen und hinterliefs ein unreines Salz (III).

Diese drei verschiedenen Produkte ergaben über H^2SO^4 getrocknet folgende Analysen:

Produkt:	I	II	III
Gewicht:	15,600 g	8,497 g	3,465 g
$NaClO^3$	87,489 %	94,875 %	74,577 %
$NaCl$	0,463 -	0,688 -	4,023 -
H^2O durch Differenz .	12,048 -	4,437 -	21,400 -
	100,000 %	100,000 %	100,000 %.

Auf trockenen Zustand berechnet ergaben die drei Muster:

Produkt:	I	II	III
$NaClO^3$	99,474 %	99,279 %	94,882 %
$NaCl$	0,526 -	0,721 -	5,118 -
	100,000 %	100,000 %	100,000 %.

Kalium konnte nicht mehr vorhanden sein, weil dann auch Weinstein hätte vorhanden sein müssen, die Salzmassen gaben aber auf Platinblech erhitzt keine Detonationen, sondern zersetzten sich ganz ruhig.

Die Ausbeute von Natriumchlorat betrug im

I. Produkt	13,56 g	$NaClO^3$
II. „	8,04 g	„
III. „	2,53 g	„
Im ganzen	24,13 g	„ oder 75,5 %

der theoretischen Menge.

Die auffällige Zunahme des NaCl-Gehaltes in der III. Salzmasse ist offenbar durch Zersetzung von Chlorat unter Entbindung von Sauerstoff veranlaſst worden. Hiernach dürfte es sich empfehlen, die Eindampfung von Natriumchloratlösungen bei möglichst niedriger Temperatur in einer Vakuumpfanne zu bewirken.

Wollte man dies Verfahren zur Fabrikation benutzen, so müſste man natürlich das saure weinsaure Kali wieder in weinsaures Natron überführen.

Alle diese Methoden der Darstellung des Natriumchlorats, welche vom Kaliumchlorat ausgehen, dürften indessen von der direkten Fabrikationsmethode verdrängt werden, welche von den Herren E. K. Muspratt und G. Eschellmann patentiert worden ist*). Die Patentschrift besagt:

Verfahren von Muspratt und Eschellmann

„Magnesia wird mit Wasser zu einer Milch angerührt und Chlor eingeleitet. Auf 1 Mol. $MgCl^2O^6$ entstehen 5 bis 5,5 Mol. $MgCl^2$. Diese Lösung wird entweder direkt, wie nachher beschrieben, behandelt, oder man dampft sie zuvor auf 64° bis 76,6° Tw. (35 bis 40° Bé.) ein und scheidet durch Erkaltenlassen einen Teil des $MgCl^2$ aus. Die verbleibende konzentrierte Chloratrohlauge enthält noch 4 $MgCl^2$ auf 1 $MgCl^2O^6$.

Man versetzt die Rohlauge (also entweder direkt oder nach vorgängiger Konzentration) mit Ätznatron oder kohlensaurem Natron, oder einem Gemische beider; dadurch fällt MgO oder $MgCO^3$, oder ein Gemisch beider aus, während $NaClO^3$ und NaCl in Lösung gehen. Man läſst absetzen und dekantiert. Die klare Lösung wird zunächst zur Abscheidung von NaCl auf 99,6° bis 106° Tw. (48 bis 50° Bé.) eingedampft, während man das da-

*) D. R. P. 27729 vom 6. November 1883, Kl. 12. Vergl. auch die Seite 170 und 171 angeführten D. R. P. 26698 vom 4. September 1883 und 27730 vom 6. November 1883. Chem. Ind. 1884. p. 125 u. 251.

bei auskrystallisierende $NaCl$ ausfischt und dann erkalten läfst, wobei $NaClO^3$ auskrystallisiert. Die Krystalle werden auf bekannte Weise von der Mutterlauge getrennt.

Der Schlamm in den Klärgefäfsen wird gewaschen und wenn er aus MgO besteht, direkt, oder wenn er ganz oder zum Teil aus $MgCO^3$ besteht, erst nach vorgängigem Brennen wieder zur Chlorabsorption in einer neuen Operation benutzt.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dafs die Basis MgO wieder in den Kreislauf zurückkehrt und aufserdem als wertvolles Nebenprodukt $MgCl^2$ gewonnen wird.

Praktische Ausführung.

Diese Angaben der Patentschrift haben in der praktischen Ausführung mancherlei Abänderungen erfahren. Namentlich kann man durch stärkere Konzentration der Chloratrohlauge — die übrigens höchstens 5,2 $MgCl^2$ auf 1 $MgCl^2O^6$ enthät — einen bedeutend gröfseren Teil des $MgCl^2$ durch Krystallisation entfernen, so dafs die konzentrierte Lauge blofs noch 2,8 Mol. $MgCl^2$ auf 1 Mol. $MgCl^2O^6$ enthält.

Physikalische Eigenschaften.

Über das chlorsaure Natron macht Lunge[1]) folgende Angaben: Es bildet farblose Krystalle des regulären Systems, häufig mit tafelförmiger Ausbildung.

Sie zeigen eine Hemiedrie der mit den Würfeln kombinierten Tetraeder- und Pyritoederflächen, welcher eine eigentümliche, bald rechte, bald linke Drehung der Polarisationsebene entspricht. Die Lösung zeigt keine Einwirkung auf polarisiertes Licht[2]). Das Salz ist luftbeständig, fühlt sich aber etwas feucht an wie Chilisalpeter oder Kampfer und hat das specifische Gewicht 2,289.

Seine Löslichkeit in Wasser ist nach Kremers[3]) folgende: 100 Teile Wasser lösen bei:

0° C.	81,9	Teile	$NaClO^3$
20° „	99,0	„	„
40° „	123,5	„	„
60° „	147,1	„	„
80° „	175,6	„	„
100° „	232,0	„	„
120° „	333,8	„	„

[1]) Lunge, Sodaindustrie. III. p. 390.

[2]) Marbach, Pogg. Ann. XCI 482; XCIV 412; XCIX 451.

[3]) Kremers, Pogg. Ann. XCVII, 4. Auch Gerlach, Fresenius' Zeitschr. f. analytische Chemie 1887, p. 426.

Der Siedepunkt der heifs gesättigten Lösung liegt bei 132° C. Die Volumgewichte der wässerigen Lösung bei 19,5° C. sind nach Gerlach:

bei 10	15	20	25	30	35 % $NaClO^3$
1,070	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282.

Das Natriumchlorat löst sich bei 16° C. in 34 Teilen Weingeist von 83 % und ist in der Wärme leichter löslich.

Nach Schlösing [1]) beeinflufst Chlornatrium die Löslichkeit des chlorsauren Natrons in folgender Weise: 100 Teile Wasser von 12° C. lösen 89,3 Teile $NaClO^3$ oder 35,77 Teile NaCl; aber falls beide Salze im Überschufs vorhanden sind, 50,75 $NaClO^3$ und 24,4 NaCl. Bei 122° C. nehmen 100 Teile Wasser 249,6 $NaClO^3$ und 11,5 NaCl auf und behalten beim Erkalten auf 12° C. noch 68,6 $NaClO^3$ und alle 11,5 NaCl gelöst. Dies Verfahren ist von Wichtigkeit mit Bezug auf die Darstellung des Salzes.

Chemische Eigenschaften.

Das chlorsaure Natron hat folgende Zusammensetzung:

	Atom-Gew.	Absol. Gew.
Na . . . =	23,0	21,60 %
Cl . . . =	35,5	33,33 -
O^3 . . . =	48,0	45,07 -
$NaClO^3$ . . =	106,5	100,00 %.

Es enthält aber gewöhnlich noch etwas hygroskopisches Wasser. In der Hitze schmilzt es und giebt ohne viel Sauerstoffverlust überchlorsaures Salz.

Physiologische Eigenschaften.

Da das Natriumchlorat giftige Eigenschaften nicht in so ausgesprochenem Grade besitzt, wie das Kaliumchlorat, so dürfte es sich empfehlen, zur Bereitung von Gurgelwasser bei Entzündungen der Rachenhöhle statt des bisher gebräuchlichen chlorsauren Kalis lieber das Natronsalz zu benutzen [2]). Vergl. auch Seite 8.

Baryumchlorat.

Baryumchlorat.

Von anderen Chloraten soll hier noch das Baryumchlorat erwähnt werden, über dessen Fabrikation aber nichts bekannt ist. Ein im Handel vorkommendes Produkt ergab am 30. März 1881 folgende Analyse:

---

[1]) Compt. rend. LXXIII. 1273.

[2]) Pharm. Centralbl. 24, p. 142.

90,500 % $BaCl^2O^6$
1,099 - Ba im Überschufs
0,181 - K
0,011 - Cl
0,165 - SiO^2
nicht bestimmt Fluor (?)
7,744 % H^2O, durch Differenz angenommen

100,000 %.

Die Krystalle bildeten flache Oktaeder mit Würfelflächen.

Neuerdings hat Feldmann ein Patent[1]) genommen auf die Darstellung der Fluoride des Baryums, Strontiums und Magnesiums.

Lithiumchlorat.

Lithium-chlorat.

Für das chlorsaure Lithion berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Atom-Gew.	Absol. Gew.
Li . . . . =	7,0	7,73 %
Cl . . . . =	35,5	39,22 -
O^3 . . . . =	48,0	53,05 -
$LiClO^3$. =	90,5	100,00 %.

Das chlorsaure Lithion würde wegen des kleinen Atomgewichtes des Lithiums und der dadurch verursachten grofsen Kondensation von Sauerstoff sehr interessant sein, doch entzieht sich dasselbe wegen seines hohen Preises jeder technischen Berücksichtigung.

Ausstellung in Manchester.

Sehr schöne Krystalle von Kalium- und Natriumchlorat wurden auf der Jubiläums-Ausstellung 1887 in Manchester[2]) von James Muspratt & Sons in Widnes und Liverpool und von Jos. Gamble & Son in St. Helens ausgestellt. Die letztere Firma zeigte auch Baryum- und Strontiumchlorat in schönen Krystallen.

---

[1]) Engl. Patent 15297 vom 24. Dezember 1887. D. P. A. 51015 vom 5. November 1887, 2tes Zusatzpatent zum D. R. P. 41717.

[2]) Chem. Ind. 1887, p. 452.

Chlorsaures Kali allein wurde von vielen Firmen ausgestellt, die schönsten Krystalle vielleicht von der Widnes Alkali Co., welche erst seit 1886 diese Fabrikation aufgenommen hat.

Neuerdings haben H. Gall und V. A. Montlaur, London, ein Patent[1]) genommen auf Verbesserungen in der Fabrikation der Chlorate der Alkalien und alkalischen Erden.

Endlich haben Wylde, Hammill & Auer ein Patent angemeldet[2]) auf Verbesserungen in der Trennung des Kaliumchlorats von seinen Mutterlaugen.

---

[1]) Engl. Pat. 4686 vom 29. März 1887.

[2]) Engl. Pat. No. 305 vom 7. Januar 1888.

Statistik der Chloratfabrikation der Erde.

An der Fabrikation von chlorsauren Salzen sind nur folgende Staaten beteiligt: England, Frankreich, Deutschland und Österreich. In Belgien und Holland und in den übrigen Staaten wird nach besten Informationen kein Chlorat fabriziert.

Die Gröſse der Produktion von Kaliumchlorat gab Lunge 1879 für England zu 1300 Tons pro Jahr an. Nicht unbedeutende Mengen wurden aber auch in Südfrankreich (in Salindres bei Alais 1100 kg täglich), geringere in Deutschland und Österreich gemacht.

Seitdem verteilte sich die Produktion von chlorsaurem Kali und chlorsaurem Natron über die verschiedenen Staaten wie folgt:

I. England.

Im Jahre 1880 beschäftigten sich folgende Firmen*) mit der Fabrikation von chlorsaurem Kali: England.

Forster & Gregory, London SW.,
Albright & Wilson, Oldbury, Birmingham,
John Clare & Son, Widnes,
Joseph Gamble & Son, St. Helens.
Greenbank Alkali Co., St. Helens.
Hardshaw Brook Chem. Co., St. Helens,
Hunt & Sons, Wednesbury.
Andrew George Kurtz, St. Helens,
James Muspratt & Sons, Liverpool und Widnes.
Tyne Alkali Co, Newcastle on Tyne.
Seit 1886 auch noch Widnes Alkali Co., Widnes.

Von diesen 11 Firmen waren 1887 noch 9 in 10 Fabriken an der Fabrikation von chlorsaurem Kali beteiligt, welche nach

*) Chemical Manufacturers' Directory, 1880.

einer gütigen Privatmitteilung des Herrn E. K. Muspratt[1]) pro Woche etwa 110 Tons oder pro Jahr 5500 Tons Kaliumchlorat produzierten.

Die Angabe von Thos. Fletcher in seiner Rede vor der British Association in Manchester 1887, daſs die Produktion 7000 Tons betrüge[2]), ist offenbar ein Irrtum, veranlaſst dadurch, daſs er 5 Tons Chlorkalk gleich 1 Ton Chlorat setzte. Die 35 000 Tons Chlorkalk, welche ihm als Äquivalent des Chlorats angegeben wurden, entsprechen nicht 7000 Tons Chlorat, sondern, wenn sie ausschlieſslich mit dem Weldon-Prozeſs dargestellt worden wären, nur $\frac{35000}{7,33}$ oder 4775 Tons Chlorat. Da aber ein Teil auch mit dem Hurter-Deacon'schen Prozeſs fabriziert worden ist, der weniger Salzsäure verbraucht, so muſs die Produktion gröſser als 4775 Tons gewesen sein. Da man mit Hülfe des Hurter-Deacon-Prozesses pro 1 Ton Chlorat nur 4,7 bis 5,85 mal so viel Salzsäure verbraucht, als zur Fabrikation von 1 Ton Chlorkalk mit demselben Prozeſs, oder gar nur 2,7 bis 3,3 mal so viel als zur Fabrikation von 1 Ton Chlorkalk mit dem Weldon-Prozeſs[3]), so soll zur Sicherheit der Faktor 5 angenommen werden. Bezeichnet man denjenigen Anteil von jenen 35000 Tons Chlorkalk, der mit Weldon erzeugt wurde, mit W, und denjenigen, der mit Hurter-Deacon erzeugt wurde, mit D, so könnte man die beiden Gleichungen aufstellen:

$$\frac{W}{7,33} + \frac{D}{5} = 5500 \text{ Tons Chlorat}$$
$$W + D = 35000 \text{ Tons Chlorkalk,}$$

aus denen sich ergeben würde, daſs gegenwärtig in England pro Jahr ca.

2300 Tons Chlorat mit Hurter-Deacon und
3200 „ „ „ Weldon

fabriziert werden.

Hätte man statt des Faktors 5 andere Zahlen angenommen, so würde man folgende Resultate erhalten haben:

---

[1]) Brief vom 24. September 1887.
[2]) Chem. Ind. 1887, p. 471.
[3]) Vergleiche Seite 143.

Chloratproduktion in Tons pro Jahr:

Für den Faktor	$2_{,7}$	3	$3_{,5}$	4	$4_{,7}$	5	$5_{,65}$	6
Mit Hurter-Deacon	1150	1230	1320	1600	2020	2300	3600	4000
Mit Weldon	4350	4270	4180	3900	3480	3200	1900	1500

Chlorsaures Natron wurde 1887 in England nur von den beiden Firmen Jos. Gamble & Son in St. Helens nach dem Pechiney'schen Verfahren, und von James Muspratt & Sons in Widnes nach eigenem Verfahren fabriziert. Da die Nachfrage sehr wechselt, so ist es schwierig, die Gröfse der Produktion anzugeben. Dieselbe beträgt nach einer Schätzung des Herrn Edmund K. Muspratt höchstens 100 Tons pro Jahr[1]).

2. Frankreich.

Nach einer gütigen Privatmitteilung[2]) des Generaldirektors der Kuhlmann'schen Fabriken, Herrn Dr. Jules Kolb in Lille, giebt es gegenwärtig in Frankreich nur 2 Fabriken, welche Chlorate fabrizieren: nämlich Salindres bei Alais und St. Gobain. Er schätzt die Gesamtproduktion auf ungefähr 500 Tons Kaliumchlorat und 100 Tons Natriumchlorat.

Nach anderen Schätzungen sollte die Natriumchloratproduktion Frankreichs bedeutend gröfser sein als diejenige Englands.

3. Österreich.

In Österreich fabriziert nur der „österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion" in Aufsig chlorsaures Kali. Herr Direktor W. Helbig[3]) war so liebenswürdig, in einer Privatmitteilung die Gröfse der Produktion dieser Fabrik zu 450 Tons pro Jahr anzugeben. Natriumchlorat wird nicht dargestellt.

4. Deutschland.

In Deutschland existieren nur 3 Fabriken für chlorsaures Kali: Kunheim & Co. in Berlin, die Rhenania in Stolberg bei

[1]) Brief vom 24. Septbr. 1887.
[2]) Brief vom 24. Oktbr. 1887.
[3]) Brief vom 24. Septbr. 1887.

Aachen und die chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schlötensack in Ludwigshafen am Rhein, von denen jedoch die eine nur englische Ware umkrystallisieren soll. In einer freundlichen Privatmitteilung schätzt Herr Dr. Hugo Kunheim[1]) die deutsche Produktion auf 300 Tons Kaliumchlorat im Jahr. Natriumchlorat wird nicht fabriziert.

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht der

Chloratproduktion der Erde.

Chloratproduktion der Erde 1887 in Tons à 1000 kg pro Jahr.

Land	Chlorsaures Kali	Chlorsaures Natron	Anzahl der Fabriken
Grofsbritannien	5500	100	10
Frankreich	500	100	2
Österreich	450	null	1
Deutschland	300	null	2
Im ganzen	6750	200	15

Einfuhr und Ausfuhr.

Die Ein- und Ausfuhr von chlorsaurem Kali im freien Verkehr des Deutschen Reiches in den Jahren 1885 und 1886 betrug nach einer von den Herren Gehe & Co. in Dresden[2]) mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit gemachten Aufstellung:

Einfuhr 1885: 7310 Metercentner (à 100 kg)
„ 1886: 9146 „

davon aus	Hamburg	= 503	Metercentner	*)
„	Belgien	= 20	„	*)
„	Frankreich	= 2481	„	
„	Grofsbritannien . . .	= 4401	„	
„	den Niederlanden . .	= 643	„	*)
„	Österreich-Ungarn . .	= 1025	„	
„	der Schweiz	= 23	„	
„	anderen Ländern . .	= 50	„	

Im ganzen = 9146 Metercentner.

*) Wahrscheinlich im Durchgangsverkehr und ebenfalls aus Grofsbritannien stammend (im ganzen 5567 Metercentner).

[1]) Brief vom 10. Oktbr. 1887.
[2]) Privatmitteilung vom 29. Septbr. 1887.

Ausfuhr 1885: 943 Metercentner (à 100 kg)
„ 1886: 1090 „

davon nach	Bremen	= 3	Metercentner
„	Hamburg	= 161	„
„	Belgien	= 11	„
„	Dänemark	= 1	„
„	Frankreich	= 7	„
„	Großbritannien	= 1	„
„	Italien	= 12	„
„	den Niederlanden	= 42	„
„	Österreich-Ungarn . . .	= 171	„
„	Rußland	= 384	„
„	Schweden	= 181	„
„	der Schweiz	= 62	„
„	Spanien.	= 1	„
„	Verein. Staaten, Amerika	= 45	„
„	anderen Ländern	= 8	„

Im ganzen = 1090 Metercentner.

Der Verbrauch von chlorsaurem Kali im Deutschen Reiche ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung: Konsum Deutschlands.

In 100 kg:

Kaliumchlorat	1885[1])	1886[2])	1887[3])
Einfuhr	7310	9146	8374
Ausfuhr	943	1090	1279
Mehreinfuhr	6367	8056	7093
Erzeugung	3000	3000	3000
Verbrauch	9367	11056	10093

Diese Industrie ist also in Deutschland sehr wohl noch einer Entwickelung fähig.

Die Durchschnittspreise von chlorsaurem Kali und chlorsaurem Natron in Deutschland betrugen nach einer gefälligen Mitteilung der Herren Gehe & Co. in Dresden [4]) pro 100 kg: Preise.

[1]) Chem. Ind. 1886, p. 71.
[2]) Chem. Ind. 1887, p. 79.
[3]) Chem. Ind. 1888, p. 93 u. 190.
[4]) Brief vom 29. Septbr. 1887.

Jahr	Kaliumchlorat	Natriumchlorat
1867	252 Mark	1600 Mark
1868	246 „	1500 „
1869	234 „	1350 „
1870	198 „	1350 „
1871	224 „ [1])	1350 „
1872	348 „	1350 „
1873	315 „ [2])	900 „
1874	210 „	1050 „
1875	190 „	1050 „
1876	160 „	1050 „
1877	160 „	1000 „
1878	150 „	800 „
1879	135 „	700 „
1880	126 „	400 „
1881	115 „	350 „
1882	108 „	350 „
1883	100 „	150 „
1884	122,50 „ [3])	140 „
1885	98 „	140 „
1886	118 „	140 „
1887	110 „ [4])	140 „

Für die übrigen Chlorate, welche im Handel vorkommen, ergiebt sich das Wertverhältnis aus folgenden Zahlen: 1883 kosteten in Paris 100 kg

Kaliumchlorat in Krystallen . . . . 200 fr.
„ gemahlen . . . . . 250 „
Baryumchlorat in Krystallen . . . 500 „
„ gemahlen . . . . . 600 „
Strontiumchlorat . . . . 1200 „

[1]) Der Preis stieg im Laufe des Jahres von 204 auf 264 Mk.
[2]) Der Preis fiel im Laufe des Jahres von 360 auf 270 Mk.
[3]) Der Preis stieg im Laufe des Jahres von 110 auf 140 Mk.
[4]) Im Oktober 105 Mk.

Schlufswort.

Die deutsche Chloratfabrikation ist insofern ungünstig gestellt, als sie sich keines Schutzzolles erfreut, die englische Ware also ungehindert eingeführt werden kann. Dieser Zustand ist auch ohne Zweifel der richtige, solange man die Herstellungskosten des Chlorats blofs danach beurteilt, dafs der Weldon-Prozefs allein zur Fabrikation benutzt werde. Unter dieser Bedingung kann Deutschland wegen des Wertes der Salzsäure nicht mit England konkurrieren, und es ist daher eine gute Absicht gewesen, dem deutschen Käufer das billige englische Chlorat offen zu erhalten.

Nun wird zwar schon in Deutschland der Hurter-Deacon'sche Prozefs zur Chloratfabrikation benutzt, wirft aber bei dem kleinen Mafsstabe nicht genügenden Nutzen ab, um die Fabrikanten zu gröfseren Anlagen zu ermuntern. Wenn sich nicht gleichzeitig die Verwendung des Natriumsulfats und damit die Produktion von Salzsäure in Deutschland überhaupt verringern möchte, so dürfte es sich empfehlen, auch die Chloratfabrikation in Deutschland mit einem Einfuhrzoll zu schützen, bis dieselbe nach einer Reihe von Jahren genügend erstarkt wäre, um den offenen Wettbewerb mit der englischen Ware auf dem Weltmarkt ertragen zu können. Vielleicht würde ein Schutzzoll auch dazu beitragen, die Entstehung einer Chlormagnesiumindustrie zu beschleunigen, und namentlich Stafsfurt — möglicherweise durch den Pechiney-Prozefs — zu einem Centrum der Chlorfabrikation zu machen, welches im stande wäre, nicht blofs den deutschen Bedarf an chlorsaurem Kali zu decken, sondern auch auf dem Weltmarkt für seine Chlorprodukte eine hervorragende Stellung zu erobern.

Wenn hier für den Schutzzoll plädiert wird, so wird derselbe, abgesehen von allen übrigen Erwägungen, nur als ein Erziehungsmittel betrachtet, welches für eine gewisse Zeit im Leben eines Volkes oder in der Entwickelung einer Industrie gute Dienste leistet, dann aber, bei erlangter Reife, zu beseitigen ist.

An dieser Stelle erfüllt der Verfasser gern die angenehme Pflicht, seinem früheren Chef, Herrn Edmund K. Muspratt, Präsidenten der „British Alkali Association“ und Hauptinhaber der Firmen James Muspratt & Sons in Widnes und in Liverpool und der Firma Muspratt Brothers & Huntley in Flint, seinen verbindlichsten Dank abzustatten für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher derselbe ihm gestattet hat, viele der in diesem Werke enthaltenen und zum Teil noch unbekannten Thatsachen zu veröffentlichen. Ebenso dankt der Verfasser allen anderen Herren, welche so gütig waren, ihn mit wertvollen Mitteilungen zu unterstützen.

Berlin, im Mai 1888.

Zusätze und Berichtigungen.

Zu Seite 4. Aus der Arbeit von F. Bellamy ist noch anzuführen: Er hat das beim Erhitzen von Kaliumchlorat neben Sauerstoff sich entwickelnde Chlor bestimmt, indem er das Gas durch eine Jodkaliumstärkelösung leitete und das freigemachte Jod mittelst unterschwefligsaurem Natron zurücktitrierte. Beim Erhitzen von 12 g Chlorat sollen sich 3,288 Liter Sauerstoff (bei 0° C. und 760 mm gemessen) entwickeln, während im besten Falle nur 2,9 Liter oder 88 % erhalten wurden. Von 14 verschiedenen Proben Kaliumchlorat lieferte nur eine ganz chlorfreien Sauerstoff. Bellamy hat ferner die Chlormengen bestimmt, welche sich bilden, wenn — wie dies üblich ist — das Chlorat der gleichmäßigeren Gasentwicklung wegen mit Braunstein, Eisenoxyd oder Kieselsäure gemischt wird. Hierbei hat sich ergeben, daß in allen Fällen mehr Chlor entsteht, als beim Erhitzen des Chlorats allein. Nicht die gewöhnlich angewendete Mischung von 8 Teilen Chlorat mit 1 Teil Braunstein, sondern eine Mischung von 12 bis 16 Teilen Chlorat mit 1 Teil Braunstein, giebt die beste Sauerstoffausbeute und am wenigsten Chlor.

Seite 4, Zeile 1 v. u. in der Anmerkung noch hinzuzufügen: Chem. Ind. 1888, p. 203.

- „ 5, Zeile 8 v. o. fehlt das Komma hinter Schmelze.
- „ 5, „ 9 v. o. lies im chlorsauren Kali.
- „ 5, „ 25 v. o. lies Bellamy.
- „ 5, „ 1 v. u. in der Anm. noch zuzufügen: Chem. Ind. 1888, p. 185.
- „ 6, Zeile 5 v. u. in der Anm. noch zuzufügen: Chem. Ind. 1888, p. 209.
- „ 6, Zeile 2 v. u. in der Anm. noch zuzufügen: Chem. Ind. 1888, p. 209.

Seite 9, Zeile 16 v. o. lies vor: statt vor;
- 13 hätte die Fig. 2 statt in Parallelprojektion besser in perspektivischer Ansicht gegeben werden sollen.
- 15, Zeile 17 v. o. lies Verschiebungen.
- 15 ist der Grundriß eines Teiles der Fig. 6 nicht ganz quadratisch, wie beabsichtigt.
- 21, Zeile 5 v. o. hinzuzufügen: Dieser Kalkmilchturm, von dem Direktor der Muspratt'schen Fabrik in Widnes, Herrn J. H. Lewis konstruiert, hat sich ausgezeichnet bewährt.
- 23, Zeile 2 v. u. fehlt das Komma hinter 237.
- 26, - 9 v. u. zuzufügen: Jeder Meßcylinder war mit einem 3 bis 3½ cm weiten, oben offenen Wasserstandsglase und einer Raumskala versehen.
- 27 in der Figur 27 beträgt der Durchmesser 3660 mm.
- 27, Zeile 5 v. u. lies pro Minute.
- 94, - 20 v. u. zuzufügen: Der kürzeste Weg, den fraglichen Verlust zu finden, ist also folgender:

1) 1 ccm Chloratrohlauge oxydiere f g DES und verbrauche s ccm Silberlösung.
2) Die zugefügte Menge des Chlorkaliums betrage K Äquivalente des f entsprechenden Calciumchlorats.
3) 1 ccm der eingedampften heißen Lauge oxydiere F g DES und verbrauche S ccm Silberlösung.

Dann enthält nach Seite 82 für je 1 Äquivalent Chlorate die Chloratrohlauge $\frac{s}{4{,}25\,f}$, und die eingedampfte Lauge $\frac{S}{4{,}25\,F}$ Äquivalente Chloride. Man hat demnach zu setzen:

$$A = \frac{s}{4{,}25\,f} + K \text{ und } B = \frac{S}{4{,}25\,F}.$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Formel für den Chloratverlust, Seite 92, ein, so erhält man:

$$x = \frac{(B - A)\,100}{B + 1} = \frac{\left(\frac{S}{F} - \frac{s}{f} - 4{,}25\,K\right)\,100}{\frac{S}{F} + 4{,}25}$$

als kürzeste Formel für die Berechnung des Verlustes in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Chloratmenge.

Dieser Ausdruck wird zu Null, wenn B = A bleibt, d. h. wenn $\frac{S}{F} - \frac{s}{f} = 4{,}25\,K$ ist.

Er wird gleich 100, wenn B unendlich grofs wird, denn nur dann ist $B - A = B + 1$. Dies tritt natürlich nur ein, wenn $F = 0$ wird.

Seite 111 in der Randnote lies Chlorat.
- 111, Zeile 1 v. u. fehlt das Komma hinter gemacht.
- 196, - 8 v. o. zuzufügen: Nach der durch Dewar gegebenen Anregung wurde der Pechiney-Prozefs in den Kreisen der chemischen Industriellen Englands einer Kritik unterzogen (Journal of the Society of Chem. Ind. 1887 u. 1888), welche die sanguinischen Hoffnungen, die man auf denselben baute, einigermafsen herabstimmte und dem Leblanc-Prozefs noch wieder neue Aussichten eröffnete. Vergl. Fletcher's Bericht an die British Association in Manchester 1887, Chem. Ind. 1887, p. 467.

Tafel V. Unter Kurve 14 lies: K in Excefs als K Cl.

Alle Zeichnungen sind ursprünglich aus freier Hand entworfen. Wo dieselben Ungenauigkeiten aufweisen, sind die eingeschriebenen Mafse ausschlaggebend.

Alle Mafse, bei denen die Benennung fortgelassen ist, sind in Millimetern gemeint.

Verfasser wird für jede Mitteilung von Fehlern oder von Verbesserungsvorschlägen dankbar sein.

Berlin.

Druck von Leonhard Simion

Wilhelmstrasse 121.